VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA N:o 175
DIE STAATLICHE LANDWIRTSCHAFTLICHE VERSUCHSTÄTIGKEIT
VERÖFFENTLICHUNG Nr. 175

COMMONWEALTH BUREAU
OF
PASTURES AND FIELD CROPS
22 FEB 1960
23/2/60
Ab. Articles: PF

ÜBER DAS BESTIMMEN DER KATIONENSORPTIONSKAPAZITÄT UND DES BASENSÄTTIGUNGSGRADES DES BODENS

VON
ARMO TERÄSVUORI
ZENTRALE FÜR LANDWIRTSCHAFTLICHE FORSCHUNG
ABTEILUNG FÜR AGRIKULTURCHEMIE UND -PHYSIK
TIKKURILA, FINNLAND

SELOSTUS:
MAAN KATIONIENPIDÄTYSKYVYN JA EMÄSKYLLÄSTYSASTEEN MÄÄRITTÄMISESTÄ

HELSINKI 1959

VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA N:o 175
DIE STAATLICHE LANDWIRTSCHAFTLICHE VERSUCHSTÄTIGKEIT
VERÖFFENTLICHUNG Nr. 175

ÜBER DAS BESTIMMEN DER KATIONENSORPTIONSKAPAZITÄT UND DES BASENSÄTTIGUNGSGRADES DES BODENS

VON
ARMO TERÄSVUORI
ZENTRALE FÜR LANDWIRTSCHAFTLICHE FORSCHUNG
ABTEILUNG FÜR AGRIKULTURCHEMIE UND -PHYSIK
TIKKURILA, FINNLAND

SELOSTUS:
MAAN KATIONIENPIDÄTYSKYVYN JA EMÄSKYLLÄSTYSASTEEN MÄÄRITTÄMISESTÄ

HELSINKI 1959

Helsinki 1959. Valtioneuvoston kirjapaino

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 5

I. Übersicht über die früheren Methoden zur Bestimmung austauschbarer Kationen 6

II. Über die früheren Modifikationen der »Säuremethode» 11

III. Über die Schwächen der »Säuremethode» 14

IV. Versuche zur Verbesserung der »Säuremethode» 20

V. Die auf eine verbesserte »Säuremethode» nebst Azetatverfahren gegründete graphische Methode zur Bestimmung austauschbarer Basen und austauschbaren Wasserstoffes des Bodens 21

A. Prinzip 21

B. Beispiele für Bestimmungen nach der graphischen Methode bei Böden verschiedenen Typs 23

1. Die angewandte Methode 23

2. Das Umrechnen der gemessenen pH-Werte auf die der gleichen (Ca + Mg)-Aktivität entsprechenden 23

3. Besprechung der Ergebnisse 27

a. Die austauschbaren Basen 27

b. Austauschbarer Wasserstoff und austauschbares Aluminium 35

α. Über die Stellung des Al-Ions bei den Umtauscherscheinungen der Kationen im allgemeinen 35

β. Vergleich zwischen den verschiedenen Methoden zur Bestimmung austauschbaren Wasserstoffes 36

γ. Einige Beobachtungen über die Wirkung von Vorbehandeln mit $Ca(OH)_2$-Lösung auf den Gehalt des Bodens an austauschbaren H-Ionen 40

δ. Die Azetat-Hydroxyd-Methode zur Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes des Bodens 42

c. Von der allgemeinen Regel abweichende Fälle 45

α. Stark saure Böden 45

β. Karbonathaltige Böden 51

C. Über die Anwendung des graphischen Verfahrens zur Bestimmung von Kationenumtauschkapazität und Basensättigungsgrad des Bodens 52

D. Über die Korrelation zwischen Basensättigungsgrad und »pH des Bodens» 54

VI. Über die »Basenzahl» Egnérs im Lichte der graphischen Methode 56

VII. Über die Bestimmung der Azidität des Bodens 59

VIII. Über das Bestimmen des Kalkungsbedarfes des Bodens 67

IX. Zusammenfassung 71

Schriftenverzeichnis 75

Selostus 78

Eingegangen am 3. August 1959.

Nach dem Ausland ist diese Veröffentlichung durch die Bibliothek der Zentrale für landwirtschaftliche Forschung, Tikkurila, Finnland, erhältlich

Einleitung

Kaum vermag eine andere ziffernmässig auszudrückende Angabe über Eigenschaften des Bodens auf gleich wertvolle und vielseitige Weise diesen zu kennzeichnen wie die Festlegung von Menge und Beschaffenheit seiner austauschbaren Kationen. Drückt uns doch diese Angabe u. a. den Betrag etwaiger Azidität des Bodens und seines Kalkbedarfes aus, und sie gibt zum mindesten eine annähernde Auffassung auch von dem Kalium- und Magnesiumbedarf des Bodens. Es ist daher natürlich, dass man in den etwa 35 Jahren, in denen Bestimmungen der austauschbaren Ionen des Bodens in grösserem Massstabe ausgeführt worden sind, zum Entwickeln der Bestimmungsmethoden viel Arbeit geleistet hat. Im Laufe der Jahre hat man denn auch zahlreiche mehr oder weniger verschiedene Methoden dargestellt, von denen die einen, die schnelleren und einfacheren, für Schnellverfahren ohne grössere Ansprüche auf die Genauigkeit der Ergebnisse gedacht sind, während die anderen, oft recht umständlichen, der Wahrheit näher zu kommen suchen. Obgleich die meisten der dargelegten Methoden kurzlebig geblieben sind, sind noch viele von ihnen im Gebrauch. Da auch diese nicht immer miteinander übereinstimmende Resultate geben, wäre das Erforschen und Entwickeln der Methoden fortzusetzen, bis die bestmöglichen Verfahrensweisen, die man dann überall in Gebrauch nähme, ausfindig gemacht würden.

Bei uns in Finnland hat man von den in Rede stehenden Grössen bei der für die Praxis zu verrichtenden Analysenarbeit vorläufig in der Hauptsache nur das austauschbare Ca und K sowie als Surrogat des Indikators für die Azidität des Bodens das pH der Wasseraufschlämmung benutzt. Die Ursache dessen, dass in Finnland bisher nur in wenigen Fällen (z. B. Aarnio 1927, 1942, Kivinen 1937, Keränen 1946, Salonen 1952 und Puustjärvi 1955, 1957) die Gesamtmenge der austauschbaren »Basen» des Bodens (= Grösse S nach Hissink 1922) oder ihre Kationensorptionskapazität T bestimmt worden ist, dürfte teils die Umständlichkeit der Bestimmungen, grossenteils gewiss aber auch das Zweifeln an den verfügbaren Methoden und die Furcht davor gewesen sein, dass bei veränderten Methoden die vorherigen Werte nicht mehr gelten würden.

Im folgenden werden für die Bestimmung der austauschbaren H-Ionen und der Gesamtmenge (= S) der austauschbaren Basen des Bodens neue

Methoden dargestellt, die nach meiner Auffassung bessere Möglichkeiten als die bisher angewandten haben, bei uns in Finnland und auch andernorts, wo die Böden den finnischen ähneln, allgemein in Gebrauch genommen zu werden.

I. Übersicht über die früheren Methoden zur Bestimmung austauschbarer Kationen

Obgleich zur Ermittlung der Grössen S, T und $(T—S)$ nur zwei beliebige von ihnen bestimmt zu werden brauchen, da die dritte aus der Gleichung $T = S + (T—S)$ oder $S = T - (T—S)$ oder $(T—S) = T - S$ berechnet werden kann, bestimmt man zuweilen der Kontrolle wegen alle drei. Bei einigen Verfahren kann das sogar für eine und dieselbe Einwaage geschehen.

Die angewandten Methoden können in zwei Haupttypen eingeteilt werden: in Auslaugungs- und Ausschüttelungsmethoden. Die ersteren sind besonders dann angewandt worden, wenn man die Mengen jedes austauschbaren Kations für sich hat bestimmen wollen oder wenn man allgemein nach grösserer Genauigkeit gestrebt hat. Die Ausschüttelungsmethoden sind hauptsächlich nur als für Routinearbeiten geeignete Schnellverfahren, die annähernde Werte geben, angesehen worden. Wie wir sehen werden, können auch die Ausschüttelungsmethoden bei richtiger Anwendung, was die Genauigkeit angeht, Resultate geben, die grossen Ansprüchen genügen.

Da über die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der austauschbaren Basen und der Kationensorptionskapazität viele gute und mehr oder weniger erschöpfende Besprechungen (z. B. Kelley 1948, Peech 1948) vorliegen, werde ich mich in der folgenden Übersicht darauf beschränken, jene Methoden nur in den Hauptzügen zu berühren, und nur diejenigen ausführlicher behandeln, die Ausgangspunkt meiner eigenen Methoden gewesen sind.

Die meisten der Methoden zur Bestimmung der austauschbaren Kationen, besonders der älteren Methoden, gründen sich auf das Auslaugen des Bodens mit irgendeiner Salzlösung und auf das Analysieren des Auszugs in bezug auf die ausgetauschten Kationen. Die für das Austauschen meist benutzten Kationen sind NH_4^+ und Ba^{++}, da diese bodenfremd sind bzw. nur in verschwindenden Mengen im Boden vorkommen und somit die Ergebnisse nicht störend beeinflussen. Doch gelangt nicht alles im Auszug enthaltene Ca, Mg, K und Na in die Lösung durch Austausch, sondern ein Teil davon entstammt den löslichen Salzen, die sogar reichlich in gewisse Böden eingehen können. Soweit es sich nicht um eigentliche Salzböden oder Alkaliböden handelt, können die wasserlöslichen Metallkationen als »frühere austauschbare Kationen» angesehen werden, die durch die H-Ionen der im Boden

entstandenen wasserlöslichen Säuren schon in die Lösung ausgetauscht sind. Durch Analysieren des Auszuges lassen sich jedoch auch in diesen Fällen (wenigstens annähernd) die relativen Mengen der verschiedenen austauschbaren Metallkationen herausstellen. Ihre absoluten Mengen lassen sich berechnen, wenn man ausserdem ihre Summen, den sog. *S*-Wert, kennt. Diesen wiederum erhält man, wenn man bestimmt, wieviel eintauschendes Kation, also NH_4- bzw. Ba-Ion, der Boden zurückgehalten hat, und davon die Menge der von ihm aus dem Boden ausgetauschten H-Ionen abzieht, welche Menge sich ihrerseits — mit grösserer oder geringerer Genauigkeit — durch Titrieren des Bodenauszuges mit einer Base (oder in gewissen Fällen mit einer Säure) festlegen lässt.

Auf dieses Prinzip gründen sich z. B. die Methoden von Kelley und Brown (1924) sowie von Schollenberger (Schollenberger & Dreibelbis 1930, Schollenberger & Simons 1945), Verfahren, bei denen als Auslaugungsmittel neutrale 1 norm. NH_4-Salzlösung, bei ersteren NH_4Cl, bei letzterem NH_4-Azetat, benutzt wird, wie auch die in letzter Zeit offenbar recht allgemein in Gebrauch genommene Mehlichsche (1942, 1945, 1948) Methode, bei der als Auslaugungslösung mit Triäthanolamin auf pH 8,1—8,2 gepufferte 0,2 n $BaCl_2$-Lösung zur Anwendung gelangt. Ein Vorteil der Anwendung von NH_4-Salzen besteht erstens darin, dass der Auszug für die Analyse durch Abdampfen und danach Erhitzen mit HNO_3 leicht von den NH_4-Salzen befreit werden kann, und zweitens darin, dass sich das an den Boden adsorbierte NH_4 durch Destillieren mit MgO und Titrieren leicht festlegen lässt. Diese NH_4-Menge wäre gleich dem *T*-Werte des Bodens, wenn sich nicht, wie es nach den Befunden bei humusreichen Böden geschieht, besonders in NH_4-Azetatlösung in reichlicher Menge NH_4-Humat auflöste, was den Wert des zu erhaltenden *T* herabsetzt. Dieser Fehler geht nicht in die Methode Mehlichs (1942, 1945, 1948) ein, aber das Bestimmen des adsorbierten Ba ist nicht gleicherweise einfach wie das von NH_4, und ausserdem ist festgestellt worden, dass sich in $CaCO_3$-haltigen Böden $BaCO_3$ bildet, das im *T*-Wert einen Fehler hervorruft, wenn zur Lösung von Ba aus dem Boden Säure benutzt wird. Ferner können die etwa im Boden enthaltenen wasserlöslichen Sulfate Fehler veranlassen. Eine allen drei Methoden gemeinsame Schwäche besteht darin, dass sich die Menge des ausgetauschten H-Ions bei grossem Volum in stark gepuffertem Auszug durch Titrieren ziemlich schwer genau bestimmen lässt. Im NH_4-Azetatverfahren lässt sich jedoch der richtige Wert *S* ohne Titrieren des Auszuges und ohne einen durch wasserlösliche Salze bewirkten Fehler auf die Weise bestimmen, dass der Auszug eingedampft und zu Asche, in der die ausgetauschten Kationen als Karbonate enthalten sind, verbrannt sowie die Asche in einer bekannten Menge HCl aufgelöst und der Säureüberschuss mit einer Base titriert wird.

Statt der Salzlösungen hat Gedroiz (1923) zur Auslaugung 0,05 n HCl-Lösung benutzt.

Da alle Auslaugungsmethoden trotz manchen technischen Verbesserungen langsam sind und ausserdem in reichlichem Masse Chemikalien erfordern, hat man statt ihrer besonders bei Serienarbeiten oft einfachere, auf die Ausschüttelung des Bodens gegründete Schnellverfahren angewandt, beim Bestimmen der austauschbaren Basen wie auch der austauschbaren H-Ionen. Zu diesen Methoden gehört z. B. das Bestimmen der sog. hydrolytischen Azidität des Bodens, wobei der Boden in 1 n Ca-(früher Na-) Azetatlösung geschüttelt und durch Basentitration aus dem Filtrat bestimmt wird, wieviel H-Ionen aus dem Boden ausgetauscht worden sind. Dies lässt natürlich nicht die ganze Menge austauschbarer H-Ionen erkennen, denn bei den Ausschüttelungsmethoden bleibt ja der Austausch stets unvollständig, soweit man keine besonderen Massnahmen ergreift, wie bei der Methode Riehms *et. al.* (s. S. 9). Die gesamte Menge desjenigen austauschbaren Wasserstoffes, der durch Kalkung zu neutralisieren ist, damit das »pH des Bodens» auf ein gewünschtes Niveau, z. B. 7,0, steige, hat man durch Multiplizieren der gemessenen »hydrolytischen Azidität» mit empirischen Faktoren zu erhalten versucht (s. z. B. Kappen 1929, S. 100).

Schachtschabel (1951) hat dieses Verfahren verbessert und vereinfacht, indem er die Titrierung des Azetatauszuges durch eine pH-Bestimmung ersetzt hat, die für eine unfiltrierte Aufschlämmung angestellt werden kann. In fertig berechneten Tabellen kann dann der dem erhaltenen pH-Wert entsprechende Kalkbedarf abgelesen werden. Diese Tabellen wurden derart aufgestellt, dass die pH-Werte der Azetatsuspension einer grösseren Anzahl von sauren Böden mit den nach Jensen zur Neutralisation auf pH 7 (bzw. 6,5, 6,0 und 5,5) erhaltenen Kalkwerten in Beziehung gesetzt wurden. Auf diese Weise wurde der Umrechnungsfaktor nach der ursprünglichen Vorschrift Kappens eliminiert und mit in die Tabellen einbezogen.

Mittels dieser Methode sucht man also nicht an sich die Menge des austauschbaren Wasserstoffes, sondern direkt den Kalkbedarf des Bodens zu bestimmen. Wie wir sehen werden, taugt die Azetatmethode auch in ihrer Ausschüttelungsform, etwas vervollständigt, ebenfalls für eine genaue Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes. Aber in der Form, wie Brown (1943) sie für den Gebrauch empfohlen hat, sind die für die verschiedenen Böden zu erhaltenden Werte nicht einander durchaus vergleichbar, da die H-Ionen bei der Ausschüttelungsmethode um so unvollständiger ausgetauscht werden, je niedriger das Gleichgewichts-pH ist oder also je mehr H-Ionen absolut ausgetauscht worden sind (s. S. 39).

Es ist ganz natürlich, dass man zur Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes auch ein direktes kolorimetrisches oder elektrometrisches Titrieren des Bodens mit $Ca(OH)_2$ erprobt hat. Diese Versuche sind jedoch

misslungen, weil bei derartigen Titrierungen das Gleichgewicht zu langsam erreicht wird, sogar auch in dem Falle, dass der Boden in Salzlösung aufgeschlämmt ist. Dagegen wäre Tovborg Jensens (1936) Verfahren, bei dem mehrere Mengen des zu untersuchenden Bodens eine genügend lange Zeit mit verschieden grossen $Ca(OH)_2$-Zusätzen geschüttelt und das pH der erhaltenen Aufschlämmungen gemessen sowie auf ihrer Grundlage die Titrierkurve gezeichnet wird, im Prinzip ein einwandfreies Verfahren zur Bestimmung der austauschbaren H-Ionen, wenn die Aktivität der Ca-Ionen der Lösungen konstant und bekannt wäre, was sich leicht einrichten lässt. Doch ist das Verfahren bei Routineuntersuchungen zu umständlich. Durch Vereinigen einiger seiner guten Seiten mit denen des Azetatverfahrens sowie durch Auswertung einiger beobachteten Gesetzmässigkeiten ergibt sich ein Verfahren, das von dem Gehalt an austauschbarem Wasserstoff im Boden eine gleich richtige Kenntnis vermittelt wie Tovborg Jensens Methode, wenn auch mit viel geringerer Mühe. Über dieses Verfahren s. des näheren S. 43.

Die Menge der austauschbaren H-Ionen lässt sich auch auf die Weise bestimmen, dass mittels Schnellverfahren T und S festgelegt werden, deren Unterschied ja gerade die Menge des austauschbaren Wasserstoffes angibt. Ein derartiges ist z. B. das von Riehm, B. Ulrich und M. Ulrich (1954) dargestellte Verfahren, bei dem Boden unter Zusatz von $CaCO_3$ in 0,1 n NH_4-Oxalatlösung geschüttelt und durch Bestimmen des NH_4-Gehaltes des Auszuges herausgestellt wird, wieviel NH_4-Ionen der Boden adsorbiert hat, d. h. sein T-Wert. Man hat erkannt, dass dieser Wert demjenigen, der mittels der bedeutend umständlicheren Methode Mehlichs zu erhalten ist, nahekommt. Eine der Schwächen des Riehmschen Verfahrens besteht jedoch darin, dass dabei, wie auch bei dem Schollenbergerschen NH_4-Azetatverfahren, besonders aus humusreichen Böden NH_4-Humat aufgelöst wird, was den Wert des zu erhaltenden T herabsetzt.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge der austauschbaren Basen oder Ca-, Mg-, K und Na-Ionen wendet Riehm das im folgenden ausführlich zu besprechende Verfahren zum Rücktitrieren des Salzäureauszuges des Bodens an.

Das allergeschwindeste und allereinfachste Schnellverfahren zur Bestimmung der austauschbaren Basen hat Brown (1943) dargestellt. Dabei wird der Boden in 1 n Essigsäurelösung im Verhältnis 1:10 geschüttelt, das pH der Suspension gemessen und in fertig berechneten Tabellen oder gezeichneten Kurven die dem pH entsprechende Menge der ausgetauschten Basen abgelesen. Auch in diese Methode geht derselbe Fehler wie in die obengenannte Brownsche Methode zur Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes ein, nämlich die Verschiedenheit des End-pH in den verschiedenen Fällen und die daraus folgende Verschiedenheit der Vollständigkeit im Austausch der Basen. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass die Essigsäure-

auszüge auch Al-Ionen enthalten, die entweder durch Austausch oder durch Auflösen aus dem Boden gekommen sind. Dies steigert das pH des Auszuges, so dass der auf Grund von pH in der Kurve abgelesene Wert von *S* zu gross ist. Dies hat sich durch Vergleichen der für einige Bodenproben durch die Brownsche Methode zu erhaltenden Werte von *S* mit denen nachweisen lassen, die sich mittels der weiter unten zu beschreibenden HCl-Methode bei entsprechendem pH ergeben. Die ersteren waren durchweg bedeutend höher als die letzteren. Bei drei Proben wurde ein ausführlicherer Versuch angestellt, der bündig bewies, dass das pH des Essigsäureauszuges ein ganz falsches Bild von der Menge der ausgetauschten Basen geben kann. Dabei wurde Boden in zweierlei Verhältnis in 1 n Essigsäurelösung ausgezogen, das pH der Auszüge gemessen und in der Titrierkurve der Essigsäure die diesem entsprechende Menge ausgetauschter Basen abgelesen. Danach wurde ein aliquoter Teil des Filtrats abgedampft, der Rückstand zu Asche verbrannt, die Asche in einer bestimmten Menge HCl aufgelöst und der Säureüberschuss mit einer Base titriert. Wie aus der nachstehenden Tabelle 1 zu ersehen, waren die durch die Asche neutralisierten Säuremengen bedeutend geringer als die durch die Brownsche Methode erhaltenen Mengen an »austauschbaren Basen», aber ganz gut mit den Mengen (s. letzte Spalte) übereinstimmend, die bei entsprechendem pH durch die HCl-Methode erhalten worden sind (s. Abb. 3—5).

Besonders bei Probe AE 4, die, wie festgestellt, sowohl austauschbares als säurelösliches Al in sehr reichlichem Masse enthält, gibt die Brownsche Methode einen allzu grossen Wert für *S*.

Tabelle 1. Vergleich zwischen der Methode Browns und der HCl-Methode zur Bestimmung der austauschbaren Basen

Probe [1])	Ausschüttelungsverhältnis	pH des HAc-Auszuges	Nach Brown an Basen ausgetauscht		Die Asche der 1 kg Boden entsprechenden Auszugmenge Neutralisierte HCl mval	pH_{20} [2]) des HAc-Auszuges	Nach der HCl-Methode bei entsprechendem pH_{20} an Basen ausgetauscht mval/kg
			mval/l	mval/kg			
AE 4	1:10	2,78	14,4	144	28	2,71	22
»	1:5	2,90	20,0	100	24	2,90	20
AE 589	1:10	2,95	22,7	227	130	2,98	125
»	1:5	3,10	34,0	170	115	3,22	112
AE 590	1:40	2,90	20,0	800	567	2,90	560
»	1:20	3,10	34,0	680	487	3,22	475

[1]) Über die bei der Untersuchung benutzten Bodenproben finden sich nähere Angaben in Tabelle 3 auf S. 26.

[2]) Die Zahl pH_{20} bedeutet den pH-Wert, den die Aufschlämmung hätte, wenn ihre [Ca] 20-millinormal wäre. (Siehe S. 23.)

Von allen oben wiedergegebenen Methoden weicht prinzipiell in hohem Masse die Methode VAGELERS (1932) ab. Bei ihr wird Boden in zwei verschiedenen Verhältnissen, 1:5 und 1:10, mit einer NH_4Cl-Lösung geeigneter Konzentration, z. B. 0,1 oder 0,2 n, geschüttelt und durch Untersuchung der Filtrate bestimmt, wieviel NH_4 sich aus ihnen durch Umtausch mit den Basenkationen des Bodens entfernt hat. Dies geschieht ganz einfach durch mit einer Base erfolgtes Titrieren eines aliquoten Teiles des Filtrats, in dem das zugesetzte Formalin mit dem noch anwesenden NH_4^+ reagiert, so dass H^+ und Hexamethylentetramin entstehen ($6CH_2O + 4NH_4^+ = 4H^+ + C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$). Die verbrauchte Basenmenge gibt die Gesamtmenge des im Auszug zurückgebliebenen NH_4 nebst den aus dem Boden ausgetauschten H- und Al-Ionen an. Der Rest der gegebenen NH_4-Menge ist also für den Austausch der Basenkationen verbraucht worden. Aus diesen zwei mit verschiedener NH_4-Menge ausgetauschten Basenmengen wird dann nach der empirischen Formel VAGELERS die Gesamtmenge *S* der im Boden enthaltenen austauschbaren Basen berechnet.

Doch hat diese an sich so bequeme Methode die bedauerliche Seite, dass sie sich nicht auf alle Böden anwenden lässt. VAGELER (1932, S. 321) selber empfiehlt sie nur zur Benutzung für Mineralböden mit einem 5 % C nicht überschreitenden Humusgehalt sowie für alle sog. gesättigten Humusböden mit neutraler bis alkalischer Reaktion. Das bedeutet, dass sie bei uns in Finnland für die häufigsten Böden nicht anwendbar wäre. Auch nach meiner eigenen Erfahrung kann diese Methode für unsere typischen Böden ganz falsche *S*-Werte geben.

II. Über die früheren Modifikationen der »Säuremethode»

Es mag sonderbar erscheinen, dass nur verhältnismässig wenige Forscher zum Bestimmen der austauschbaren Basen des Bodens die einfachste und schnellste Methode, nämlich das Titrieren des Säureauszugs mit einer Base, benutzt haben. Bei näherer Betrachtung der Frage wird jedoch meines Erachtens die Ursache der geringen Bevorzugung des »Säureverfahrens» klar und werden zugleich die Mittel gefunden, durch die es so verbessert werden kann, dass es in jeder Hinsicht mit den übrigen gebräuchlichen Verfahren mit Erfolg zu wetteifern vermag.

Meines Wissens ist der erste, der das Titrieren eines Säureauszugs von Boden mit einer Base bei bodenanalytischen Untersuchungen angewandt hat, VALMARI (1921) gewesen. Wegen der Schwächen der von ihm benutzten Methodik — zu grosser Säureüberschuss, unrichtiger Indikator (Kongorot) und Tüpfelmethode beim Titrieren — waren die Ergebnisse jedoch recht unzuverlässig. Sie wurden aber bedeutend besser, als im Jahre 1926 in der

Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt, ihrer Abteilung für Agrikulturchemie, eine Methode eingeführt wurde (s. Teräsvuori 1930, S. 21—22), bei der man durch Titrieren des Bodenauszugs erst auf etwa pH 3, d. h. bis die rote Farbe des Thymolblaus gelb wurde, wenigstens annähernd die übriggebliebene Menge HCl herausstellte und dann durch Fortsetzen des Titrierens auf pH 6, d. h. bis die Farbe des inzwischen zugesetzten Methylrotes reingelb erschien, aber die zweite Farbveränderung des Thymolblaus — von Gelb zu Blau — noch nicht eingetreten war, die Gesamtmenge des gelösten Fe und Al annähernd festlegte. Man kann annehmen, dass der Unterschied zwischen den Basenmengen, die zum Neutralisieren der gleichen Menge an Ausschüttelungssäure selbst und an Säureauszug des Bodens bis zu pH 6 verbraucht worden sind, annähernd die zusammengerechnete Menge der durch Austausch aus dem Boden aufgelösten »Basen», d. h. der Alkali- und der Erdalkalikationen, ausdrückt, soweit der Boden keine Karbonate enthält.

Ursprünglich suchte man durch Titrieren des Bodenauszuges nicht den Gehalt des Bodens an austauschbaren Basen zu bestimmen, sondern nur die Fähigkeit des Bodens, Säure zu neutralisieren. Dies bezieht sich auch auf Kappens Untersuchungen über die Bestimmung des absoluten Neutralisationsvermögens des Bodens (Kappen & Bergeder 1926, S. 309 ff.).

Der erste, der die Titriermethode für den Säureauszug des Bodens ausdrücklich zur Bestimmung der austauschbaren Basen angewandt hat, dürfte Hillkowitz (1928, S. 254) gewesen sein, der, als er zu diesem Zweck eine schnellere und bequemere Weise als die bis dahin benutzten Auslaugungsmethoden zu finden versuchte, auf den Gedanken kam, dass, da eine nicht genügend verdünnte HCl-Lösung erfahrungsgemäss aus dem Boden ausser den austauschbaren Basen auch viel Unaustauschbares auflöst, aber ein so verdünntes wie 0,05 n HCl nur Austauschbares und auch dieses in seiner Gesamtheit nur dann auflöst, wenn das Durchwaschungsverfahren angewandt wird — diese Art und Weise hat Gedroiz (1923) empfohlen —, es möglich sein müsste, »die Konzentration und Menge der Salzsäure so zu wählen, dass einerseits bei einmaliger Behandlung mit einer bestimmten Menge Salzsäure auch sämtliche austauschfähigen Basen erfasst werden, ohne dass ein Gleichgewichtszustand eintritt, andererseits keine säurelöslichen Basen angegriffen werden». Die Versuche erwiesen, dass 0,1 n HCl in dem Ausschüttelungsverhältnis 1:5 diese Forderungen ziemlich gut erfüllten: nach einstündigem Schütteln und 24stündigem Stehenlassen titrierte man den Auszug mit 0,1 n NaOH (mit Phenolphthalein als Indikator), und die dabei erhaltenen Werte für den Säureverbrauch stimmten ziemlich gut mit den im $BaCl_2$-Verfahren Bobkos und Askinasis (1926) erhaltenen Werten der austauschfähigen Basen überein. Das Ergebnis war innerhalb der Fehlergrenzen gleich, auch wenn ein zweimal so enges Verhältnis von Boden : Lösung (1 : 2,5) angewandt wurde.

Auch Behrens (1930) und Riehm (1946) haben zur Bestimmung der austauschbaren Kationen 0,1 n HCl benutzt, jener in dem Verhältnis 1:2,5, dieser in dem Verhältnis 1:20. Wenn der Boden $CaCO_3$ (oder ein anderes Karbonat) enthält, kann das Verhältnis 1:2,5 zu eng sein. Daher benutzt Behrens dann auch ein weiteres Verhältnis, 1:5, 1:10 oder 1:20, so dass höchstens die Hälfte der gegebenen Säure neutralisiert wird. (Bei karbonathaltigen Böden lassen sich durch dieses Verfahren natürlich nicht ohne besondere Massnahmen die austauschbaren Basen bestimmen, sondern nur die Summe dieser Basen und der Karbonate.) Sowohl Behrens als auch Riehm benutzten als Indikator Phenolphthalein.

Kick (1946) verwendet für den Austausch von Basen 0,05 n HCl in dem Verhältnis 1:12,5 und titriert den Auszug elektrometrisch.

Salonen (Salonen & Honkavaara 1954, Salonen & Tainio 1956) hat eine noch schwächere, 0,01 n, HCl (bzw. HNO_3)-Lösung und ein weiteres Ausschüttelungsverhältnis, 1:25, benutzt.

Obgleich die Methode zur Bestimmung austauschbarer Kationen durch Titrieren des Säureauszuges des Bodens schon seit über 30 Jahren bekannt gewesen ist, scheint es, wie wenn die meisten Agrikulturchemiker sich ihr gegenüber trotz ihrer im Vergleich zu anderen Verfahren weitaus grösseren Einfachheit und Schnelligkeit ablehnend verhalten hätten. Das mag hauptsächlich folgende Gründe haben: 1) Mittels der Säuremethode lässt sich, wie oben angeführt, für karbonathaltige Böden nicht ohne Sondermassnahmen die Menge der austauschbaren Metallkationen, sondern nur die zusammengerechnete Menge dieser Kationen und des Karbonats bestimmen. 2) Man verlässt sich nicht darauf, dass die besagte Methode auch nur überhaupt für karbonatfreie Böden ganz richtige Werte vermittelt.

Der erstere dieser Gründe ist bei uns in Finnland von nicht nennenswerter Bedeutung, da karbonatfreie Böden hier selten sind. Aber auch zum Untersuchen karbonathaltiger Böden kann die Säuremethode angewandt werden, wenn man gesondert das im Boden enthaltene Karbonat bestimmt, indem man z. B. das durch die Säure aus dem im Boden enthaltenen Karbonat freigewordene CO_2 durch Bariumhydroxydlösung saugt und nach dem Absetzen des ausgefällten $BaCO_3$ die Konzentration des übriggebliebenen $Ba(OH)_2$ durch Säuretitrierung bestimmt (s. z. B. Behrens 1930, S. 11). Dies ist aber nur in solchen Fällen nötig, in denen man wirklich die Menge der austauschbaren Basen wissen will und nicht lediglich eine Angabe über Basenvorrat und Sättigungsgrad des Bodens ausreicht. Für Zwecke der Praxis, wie z. B. zur Klärung des Kalkungsbedarfes des Bodens, ist diese letztere Angabe hingegen sogar wertvoller als die Angabe des Betrages des blossen *S*. Ferner sei bemerkt, dass auch schon eine geringe Menge Karbonat für die austauschbaren Basen eine nicht geringe Reserve bedeutet. So übertrifft schon 1 % $CaCO_3$ im Boden (= 200 mval/kg) den gesamten *S*-Wert

vieler Böden. (Dagegen sind die Phosphate, die auch Säure verbrauchen, wenigstens in den Böden Finnlands in so geringer Menge enthalten, dass der durch sie verursachte Fehler ausser acht gelassen werden kann.)

Was nun den obengenannten zweiten Grund angeht, auf den die wider Erwarten geringe Bevorzugung der Säuremethode zurückzuführen wäre, nämlich auf ihre etwaige Ungenauigkeit und Unzuverlässigkeit, so ist zuzugeben, dass die Methode in ihrer gegenwärtigen Form nicht den allerstrengsten Forderungen entspricht, aber als eine den Bedürfnissen der Praxis dienende Schnellmethode gewiss zu beachten ist. Durch geeignete Modifizierung und Verbesserung gibt sie jedoch ein Verfahren ab, das in den Händen des sachkundigen Benutzers alle bisherigen Verfahren an Schnelligkeit und Genauigkeit übertrifft.

III. Über die Schwächen der »Säuremethode»

Der grösste Fehler der Methode in ihrer gegenwärtigen Form sind Schematismus und Starrheit, unter denen bei Serienarbeiten anzuwendende Methoden oft leiden. Doch ist es klar, dass sich keine solche Säurekonzentration ausfindig machen lässt, die aus allen (auch karbonatfreien) Böden durch einmaliges Ausschütteln alle austauschbaren Basen, aber auch nicht mehr, auflöste. Wird zuwenig Säure gebraucht, d. h. ist entweder die Konzentration der Säurelösung oder ihr Volumen zu gering, so ist der Austausch der Basen unvollständig, so dass sich ein zu kleiner *S*-Wert ergibt. Ist wiederum zuviel Säure vorhanden, so können neben dem Austausch von Basen im Boden Zersetzungserscheinungen auftreten, die Säure verbrauchen, so dass sich ein zu grosser *S*-Wert herausstellt. Doch ist die Säuremenge, bei deren Verwendung diese entgegengesetzten Fehler einander aufhöben, in den verschiedenen Fällen so verschieden, dass mittels der betreffenden Säuremethode nur aus Zufall g a n z richtige *S*-Werte erhalten werden können.

Je mehr austauschbare Basen im Boden enthalten sind, desto unvollständiger werden sie bei einer Säurebehandlung bestimmter Art ausgetauscht, denn ihre Konzentration in der Gleichgewichtslösung ist um so grösser und die Konzentration der H-Ionen um so geringer, je grösser *S* ist. Aus demselben Grunde ist der Austausch um so unvollständiger, je enger das Extraktionsverhältnis ist, ja sogar bei Anwendung so starker wie 0,1 n HCl-Lösungen, wie u. a. Sauerlandt (1931) nachgewiesen hat.

Da also der Austausch von Basen um so vollständiger vor sich geht, je weiter das Extraktionsverhältnis und je niedriger das Gleichgewichts-pH der Lösung ist, aber mit einem niedrigen pH stets die Gefahr einer fehlerbedingenden Bodenzersetzung verbunden ist, erhebt sich die Frage, ob es möglich wäre, schon bei »gefahrlosem» pH einen hinreichend vollständigen Austausch

zuwege zu bringen, indem man ganz einfach nur ein sehr weites Extraktionsverhältnis benutzt.

Es ist klar, dass man, je weiter das Extraktionsverhältnis ist, bei um so höherem pH einen bestimmten, z. B. 90 %igen Austausch erreicht. Und da ein bestimmtes End-pH mit um so schwächerer HCl-Lösung zustande kommt, je weiter das Extraktionsverhältnis ist, kommt man bei Anwendung eines weiter gespannten Verhältnisses nicht nur mit einer geringeren $[H^+]$, sondern auch mit einer geringeren $[Cl^-]$ aus, die beide eine geringere Al-Konzentration im Auszug und somit sein leichteres Titrieren bedeuten.

Über einen solchen Versuch, in dem der Basenaustausch unter verschiedenen Ausschüttelungsverhältnissen, aber bei gleichem End-pH verglichen worden wäre, sind keine Ergebnisse darzustellen, doch sollte theoretisch der Austausch dann bei sich erweiterndem Ausschüttelungsverhältnis wachsen. Der folgende kleine Versuch beleuchtet die Frage, wie das Erweitern des Ausschüttelungsverhältnisses auf das 10fache auf den Basenaustausch einwirkt, wenn zum Erweitern nur Wasser verwendet wird, d. h. wenn die je Gramm Boden benutzte HCl-Menge gleich, das End-pH aber verschieden ist.

Zwei Bodenproben wurden 2,5 Stunden in einer 10fachen Menge 0,1 n HCl und in einer 100fachen Menge 0,01 n HCl geschüttelt. Am folgenden Tage mass man pH, filtrierte und titrierte die übriggebliebene Säure. Ausserdem bestimmte man das im Auszug enthaltene Al nach der Fluoridmethode (s. S. 49). Die Ergebnisse sind aus Tabelle 2 zu ersehen. Wie zu erkennen, werden in die 0,1 n HCl-Lösung etwas mehr Basen als in die 10fache Menge 0,01 n HCl ausgetauscht. Dies ist an und für sich eine direkte Folge des Donnanschen Gesetzes. Wird eine Bodenaufschlämmung mit Wasser *n*fach verdünnt, so verringern sich die Aktivitäten der 1wertigen Kationen weniger als *n*fach, aber die der 2- und besonders der 3wertigen mehr als *n*fach. So war in unserem Versuch die Aktivität der H-Ionen bei Anwendung des engeren Ausschüttelungsverhältnisses 6,3- bzw. 5,8mal,

Tabelle 2. Der Einfluss des Verdünnens der Ausschüttelungssäure mit Wasser auf den Kationenumtausch

Probe	Ausschüttelungsverhältnis	HCl n	pH	Titrationsazidität mval/l	Davon Al		An Basen ausgetauscht	
			des Auszuges		mval/l	%	mval/l	mval/kg
AE 248	1:100	0,01	2,46	6,4	1,4	22	3,6	360
»	1:10	0,10	1,66	62,0	21,0	34	38,0	380
AE 589	1:100	0,01	2,30	8,5	2,2	26	1,5	150
»	1:10	0,10	1,54	83,0	30,4	37	17,0	170

die zusammengerechnete Konzentration der aus dem Boden ausgetauschten sog. »Basen», die zu einem weitaus überwiegenden Teil 2wertige Ca- und Mg-Ionen waren, 10,6- bzw. 11,3mal [1]) und die Konzentration der Al-Ionen 15,0- bzw. 13,8mal so gross wie bei Anwendung eines 10mal so weiten Ausschüttelungsverhältnisses. Ein Verdünnen mit blossem Wasser bewirkt also offenbar ein Resorbieren schon ausgetauschter 2- und 3wertiger Kationen an Stelle der 1wertigen Ionen, wenigstens der H-Ionen. Eine bestimmte HCl-Menge tauscht, mit anderen Worten, 2wertige Kationen um so vollständiger aus dem Boden aus, je kleiner die Wassermenge ist, in der sie geboten wird.

Beim Wählen des Extraktionsverhältnisses und der Konzentration der Ausschüttelungssäure ist nicht allein der Vollständigkeit des Austausches, sondern auch der Titriergenauigkeit beim Titrieren des Auszuges mit einer Base Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Wenn als Aufschlämmungslösung eine so starke wie 0,1 n HCl-Lösung verwendet wird und das Extraktionsverhältnis 1:10 oder weiter ist, liegt das pH des Auszuges in den meisten Fällen unter 1,5, und demgemäss ist sein Al-Gehalt gross. Dabei kann das Titrieren des Bodenauszuges durch die dann entstehende starke Trübung von Aluminiumhydroxyd sehr erschwert werden. Dieser Missstand lässt sich zwar in gewissem Masse dadurch herabsetzen, dass man die zu titrierende Lösung durch eine vielfache Menge Wasser verdünnt und entsprechend mehr Indikator anwendet, aber das Feststellen des Endpunktes des Titrierens wird ferner dadurch erschwert, dass sich die Farbe des Indikators auch dabei nur allmählich verändert, da die vom $Al(OH)_3$ adsorbierten Cl-Ionen bei fortschreitendem Titrieren und bei steigendem pH mit OH-Ionen umgetauscht werden und dadurch eine Pufferwirkung ausüben [2]). Tatsächlich besteht die Schwierigkeit nicht allein darin, wie in der durch Ausfällung getrübten oder schon an sich farbigen zu titrierenden Lösung, wenn man nicht die bei Serienarbeiten umständliche elektrometrische Titrierung anwenden möchte, festgestellt werden kann, wann das richtige End-pH erreicht worden ist, sondern auch darin, welches dieses pH sein sollte. Es dürfte nämlich nicht in allen Fällen auch nur annähernd gleich sein. Der Endpunkt des Titrierens ist dann erreicht, wenn alle überschüssige Salzsäure neutralisiert ist und alles aufgelöste Eisen und Aluminium in Hydroxydform übergegangen sind, aber weder Aluminatbildung noch etwa Neutralisieren gelöster Humussäuren eingetreten ist. Welches dann aber das pH der Lösung ist, bleibt mehr oder weniger unsicher.

Nach welchem End-pH beim Titrieren von reiner $AlCl_3$-Lösung mit NaOH zu streben ist, haben Nicolsky & Paramonova (1932, S. 57)

---

[1]) Die bei dem weiteren Verhältnis erhaltenen Werte sind sehr unsicher.

[2]) Nach einer anderen Erklärung (z. B. Beck & Szabó 1952) wird zusammen mit $Al(OH)_3$ das basische Salz $Al(OH)_2Cl$ ausgefällt, das erst bei höherem pH in $Al(OH)_3$ übergeht.

untersucht, indem sie eine Lösungsmischung, die genau äquivalente Mengen $AlCl_3$ und NaOH enthalten hat, mit verschieden grossen Mengen Wasser verdünnt und die pH-Werte dieser Verdünnungen gemessen haben. Es hat sich herausgestellt, dass dieses pH vom Al-Gehalt der Mischung abhängig ist auf die durch die Gleichung

$$pH = 0{,}9 \log c + 10{,}51$$

angegebene Weise, wobei c = Al-Gehalt der Mischung als Grammäquivalent je Liter. Demgemäss sollte das End-pH des Titrierens in den verschiedenen Fällen folgendes sein:

In der Mischung am Ende des Titrierens Al mval/l	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
End-pH	6,91	7,18	7,54	7,81	8,08	8,44	8,71	8,98

Enthält die Lösung auch andere Ionen, wie es sich bei den Bodenauszügen verhält, so verändern sich diese Werte des zu erzielenden pH. Zum Glück beeinflusst diese Unsicherheit in dem zu erzielenden pH das Ergebnis nicht sehr stark in den Fällen, in denen der Al-Gehalt der Auszüge gering ist, da diese in dem betreffenden pH-Bereich nur schwach gepuffert sind. Mit Rücksicht auf die Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist es also wichtig, Säurekonzentration und Ausschüttelungsverhältnis so zu wählen, dass der Al-Gehalt nicht zu gross werden kann. Beispiele dafür, wie sehr das Ergebnis von dem End-pH beim Titrieren des Auszuges mit einer Base abhängig sein kann, sind auf S. 32—33 dargestellt.

Wie stark ein Titrierfehler verschiedener Grösse auf den zu erhaltenden Wert S der austauschbaren Basen unter verschiedenen Verhältnissen einwirkt, lässt sich berechnen aus folgenden leicht abzuleitenden Formeln, in denen f = Titrierfehler in ml, a = die je Liter benutzte Bodenmenge in g, b = titrierte Auszugmenge in ml, c = Normalität der Ausschüttelungssäure, d = Normalität der Titrierbase und x = die für fehlerfreies Titrieren zu verbrauchende Basenlösungsmenge in ml:

$$\text{Absoluter Fehler} = \frac{10^6 \cdot d \cdot f}{a \cdot b} \text{ mval/kg}$$

$$\text{Relativer Fehler} = \frac{100 \cdot d \cdot f}{bc - dx} \%$$

Ein durch einen Titrierfehler bestimmter Grösse verursachter absoluter Fehler im S-Wert verhält sich zu der durch die titrierte Auszugmenge vertretenen Bodenmenge ($a \cdot b$) umgekehrt proportional, ist aber unabhängig von der Konzentration (c) der Aufschlämmungssäure und von der Titrierazidität (x) des Auszuges. Dagegen ist der prozentuale Fehler auch von diesen abhängig, aber nicht von dem Extraktionsverhältnis. Mit-

telbar hängt auch der absolute Fehler ebenfalls mit der Azidität der Ausschüttelungslösung und des Auszuges zusammen, denn auf ihnen beruht grossenteils, wie oben angeführt, der Al-Gehalt des Auszuges und somit die Grösse des wahrscheinlichen Fehlers selber (f). Da selbst ein kleiner Titrierfehler einen grossen relativen Fehler bedeutet in Fällen, in denen S klein ist, wie es sich oft gerade bei sauren Böden verhält, aus denen sich gewöhnlich reichlich Aluminium in Säuren auflöst, ist die Säuremethode in ihrer heutigen Form insbesondere gerade bei derartigen Böden sehr unsicher. Ist S klein, so ist der Nenner der für den relativen Fehler geltenden Formel, $bc—dx$, klein, da dx annähernd gleich gross wie bc ist. Aus diesem Grunde ist der Bruchteil selber gross.

Da der Säureüberschuss, der zur Sicherung eines möglichst vollständigen Austausches bei den bisherigen Modifikationen der Säuremethode benutzt worden ist, oft eine um ein Vielfaches grössere Menge als die der ausgetauschten Basen ausgemacht hat, wird für das Titrieren dieses Überschusses eine beträchtliche Basenmenge verbraucht. Aus diesem Grunde müssen die Normalitäten nicht nur der Extraktionssäure, sondern auch der Titrierbase möglichst genau sein, zumal wenn S klein ist. Leicht lassen sich Formeln ableiten, die erweisen, wie die Fehler in den genannten Konzentrationen auf den erhaltenen S-Wert einwirken, wenn alle übrigen Fehler vermieden worden sind. Ist die Ausschüttelungssäure c-norm., das Ausschüttelungsverhältnis a g l und die Menge der bei den Extraktion ausgetauschten Basen (welche Menge nicht genau dieselbe wie die Gesamtmenge der austauschbaren Basen zu sein braucht) S' mval/kg, so bewirkt ein p %iger Fehler in der Konzentration der Ausschüttelungssäure einen Fehler von $p \cdot \frac{10^6 \cdot c}{a \cdot S'}$ % im S-Wert und ein p %iger Fehler in der Konzentration der Titrierbase einen Fehler von $p \cdot \left(\frac{10^6 \cdot c}{a \cdot S'} - 1\right)$. Aus der folgenden Zusammenstellung ist zu ersehen, wie gross der Fehler ist, den ein 1 %iger Fehler in der Konzentration der Ausschüttelungssäure bei gewissen Werten von a, c und S' im S-Wert bewirkt.

Konzentration der Ausschüttelungssäure (= c)	Ausschüttelungsverhältnis g/l	Ein 1 %iger Fehler im Werte c verursacht einen Fehler von untenstehender Grösse im S-Wert, wenn S' folgende Mengen ausmacht		
		200 mval/kg	100 mval/kg	50 mval/kg
0.10 norm.	50	10 %	20 %	40 %
0,10 »	100	5 »	10 »	20 »
0,01 »	10	5 »	10 »	20 »
0,01 »	20	2,5 »	5 »	10 »

Ein 1 %iger Fehler in der Konzentration der Titrierbase bewirkt im S-Wert einen Fehler, der = den obengenannten Zahlen minus 1 ist.

Wie zu ersehen, ist der betreffende prozentuale Fehler um so grösser, je grösser der benutzte Säureüberschuss ist. Dagegen wirkt das Extraktionsverhältnis nicht auf diesen Fehler ein, wenn die je Bodengramm aufgewandte HCl-Menge gleich ist.

Jetzt können wir zurückkehren zu der Frage, bei der dieses ganze Abschweifen zur Besprechung der Titrierfehler und ihres Einflusses auf die zu erhaltenden *S*-Werte seinen Anfang genommen hat, nämlich zu der Frage, ob es beim Bestimmen von *S* günstiger wäre, eine verdünntere Säure als zuvor, aber ein entsprechend weiteres Extraktionsverhältnis anzuwenden. Es ist zuzugeben, dass das Erweitern des Extraktionsverhältnisses die auf dem Auflösen von Aluminium wie auch Humussäuren beruhenden Fehler herabsetzen k a n n, aber wie aus den auf S. 17 dargestellten Formeln ersichtlich, bedeutet ein bestimmter, z. B. 0,1 ml grosser Titrierfehler einen um so grösseren Fehler im *S*-Wert, je weiter das Extraktionsverhältnis ist, da bei beiden Bruchteilen der Nenner mit erweitertem Extraktionsverhältnis abnimmt. Es ist also keineswegs sicher, dass die auf titriertechnische Umstände zurückzuführenden Fehler im *S*-Wert bei Anwendung eines erweiterten Extraktionsverhältnisses abnähmen.

Gewiss liesse sich die Methode eines weiten Ausschüttelungsverhältnisses verfechten in dem Falle, dass der Basenaustausch bei ihrer Benutzung schon bei einem so hohen pH, dass das Titrieren ohne Fehler vor sich gehen könnte, hinreichend vollständig wäre. Doch scheint es, dass die Wahl einer geeigneten Säurekonzentration und eines geeigneten Ausschüttelungsverhältnisses oder also das Zustandebringen eines geeigneten End-pH im allgemeinen nur bei den basenärmsten Böden gelingt. So wurde bei einem Versuch, bei dem einige Böden in 0,01 n HCl-Lösung in verschiedenen Verhältnissen geschüttelt wurden, ein dahingehendes Ergebnis erhalten, dass der Austausch bei einem Ausschüttelungsverhältnis von 1:50 praktisch vollständig war, wenn die ausgetauschte Basenmenge unter ca. 150 mval/kg ausmachte und zugleich das pH des Auszuges unter ca. 2,5 betrug, danach zu schliessen, dass in eine doppelte Menge gleicher 0,01 n HCl-Lösung — Ausschüttelungsverhältnis 1:100 — innerhalb der Grenzen der Titrierfehler eine gleiche Menge Basen ausgetauscht wurde. Je grösser aber der *S*-Wert war, um so weiter musste bei Anwendung einer so verdünnten Säure das Ausschüttelungsverhältnis sein, bevor der Basenaustausch hinreichend vollständig war. So wurden bei Ausschütteln von Seggentorfboden AE 590 mit 0,01 n HCl-Lösung in den Verhältnissen 4, 8 bzw. 16 g/l, wobei das End-pH 2,31, 2,60 bzw. 3,37 betrug, aus ihm an Basen 640, 618 bzw. 455 mval/kg ausgetauscht, aber der richtige Wert ist ca. 800 me/kg. Bei einem derartigen Boden hätte das Ausschütteln in 0,01 n HCl-Lösung in dem Verhältnis 1:25 oder 40 g/l als *S*-Wert nur 250 mval/kg gegeben, da die gesamte Säuremenge neutralisiert worden wäre.

Aus dem Obigen dürfte hervorgegangen sein, dass die nach der Säuremethode zu erhaltenden Werte von *S* beträchtlich schwanken können, je nachdem welche Säurenkonzentration und welches Extraktionsverhältnis oder, mit anderen Worten, welcher Säureüberschuss angewandt wird. Ist dieser Überschuss zu gross, so kann sich ein zu grosser *S*-Wert ergeben, aber wegen der grossen Titrierschwierigkeiten kann auch die genaue Festlegung selbst dieses fehlerhaften *S*-Wertes schwer sein. Ist wiederum der Säureüberschuss zu klein, so ist der Basenaustausch nicht vollständig, so dass sich ein zu kleiner *S*-Wert herausstellt, aber dieser Wert ist leicht zu bestimmen. Doch kann ein auf einem zu grossen Säureüberschuss beruhender Fehler im allgemeinen nicht so gross werden wie ein durch einen zu kleinen Überschuss bedingter. Daher hat man wohl bei den bisherigen Methoden meistens eine ziemlich konzentrierte (0,1 n) Säure benutzt.

IV. Versuche zur Verbesserung der »Säuremethode«

Die oben besprochenen Schwierigkeiten sind alle auf die an das Verfahren gestellte Forderung zurückzuführen, dass dabei alle austauschbaren Basen wirklich auszutauschen seien. Diese Schwierigkeiten wären leicht zu überwinden, wenn man eine deutliche Regelmässigkeit zwischen der Grösse des Säureüberschusses und dem unausgetauscht gebliebenen Teil von *S* herausfinden könnte. Dann eben brauchte man nicht zu versuchen, dem Boden die letzten Reste austauschbarer Basen zu entreissen, sondern könnte die Behandlung des Bodens feinfühliger mit einem geeignet kleinen Säureüberschuss anstellen und in fertig berechneten Tabellen die diesem Überschuss — dessen Grösse ja gerade durch das Titrationsergebnis ausgedrückt wird — entsprechende am *S*-Wert vorzunehmende Korrektion oder geradezu den berichtigten *S*-Wert ablesen.

Um diese Möglichkeit zu erforschen, wurde *S* für eine Menge verschiedener Böden unter Anwendung wenigstens zweier verschiedenen Ausschüttelungsverhältnisse und 0,05 bzw. 0,02 n HCl als Ausschüttelungslösung bestimmt. Erwartungsgemäss war das für einen und denselben Boden erhaltene *S* stets um so grösser, je grösser der Säureüberschuss war, aber bei den verschiedenen Böden war die Korrelation zwischen dem Säureüberschuss und der am *S*-Wert vorzunehmenden Korrektion auch nicht annähernd vollständig. Dies mag hauptsächlich darauf beruhen, dass es nicht die t i t r i m e t r i s c h e A z i d i t ä t der Lösung ist, wovon der Grad der Vollständigkeit des Basenaustausches abhängt, sondern ihr pH, und dieses ist aus der titrimetrischen Azidität nicht zu berechnen, da der Anteil der Al- und Fe-Salze an dieser bei verschiedenen Böden verschieden ist. Aber wie wir sehen werden, ermöglicht auch die blosse Kenntnis des pH der Lösung es

nicht, genau zu berechnen, um welchen Betrag der erhaltene *S*-Wert zu erhöhen ist.

Bei den üblichen Routinearbeiten reicht jedoch im allgemeinen eine Genauigkeit aus, die sich erzielen lässt, wenn für alle Böden dieselben wenigstens annähernd richtigen, auf den Titrierwert gegründeten Korrektionen angewendet werden. Benutzt man z. B. 0,05 n HCl-Lösung und ein solches Ausschüttelungsverhältnis, dass die titrimetrische Azidität 0,02—0,04 n beträgt, so ist die am *S*-Wert vorzunehmende Erhöhung alles in allem so gering, dass der in sie eingehende Fehler neben dem Titrierfehler verschwinden mag.

Obgleich es also auch auf diesem Wege möglich ist, zu richtigeren *S*-Werten als mit den heute gebräuchlichen Modifikationen der Säuremethode zu gelangen, dürfte es sich erübrigen, noch weiter über unsere Untersuchungen auf dieser Linie zu berichten, da diese Untersuchungen zum Entwickeln einer anderen, wenigstens in theoretischer Hinsicht besseren Methode führten, die sich auf das Berücksichtigen des pH der mit den Säurezusätzen im Gleichgewicht stehenden Bodenaufschlämmungen gründet.

V. Die auf eine verbesserte »Säuremethode» nebst Azetatverfahren gegründete graphische Methode zur Bestimmung austauschbarer Basen und austauschbaren Wasserstoffes des Bodens

A. Prinzip

Schon recht allgemein anerkannt dürfte die bereits 1930 von Verfasser dargestellte Auffassung sein, dass in Bodenaufschlämmungen — zum mindesten wenn es sich um saure Böden handelt — zwischen den Aktivitäten der verschiedenen austauschbaren Kationen im Boden einerseits und der mit ihm im Gleichgewicht stehenden wässrigen Lösung anderseits ein der Donnanschen Gleichung entsprechendes Verhältnis besteht:

$$\frac{(H^+)_B}{(H^+)_L} = \frac{(K^+)_B}{(K^+)_L} = \frac{(Na^+)_B}{(Na^+)_L} = \frac{\sqrt{(Ca^{++})_B}}{\sqrt{(Ca^{++})_L}} = \frac{\sqrt{(Mg^{++})_B}}{\sqrt{(Mg^{++})_L}} = \frac{\sqrt[3]{(Al^{+++})_B}}{\sqrt[3]{(Al^{+++})_L}} \qquad (1)$$

wobei die Indices B und L Boden bzw. Lösung bedeuten. Wird der Wasseraufschlämmung des Bodens eine geringe Menge irgendeiner Säure zugesetzt, so werden alle Nenner grösser, aber von den Zählern nur $(H^+)_B$ und vielleicht $\sqrt[3]{(Al^{+++})_B}$, während die übrigen abnehmen. Die Verhältnisse $\frac{(H^+)_B}{(H^+)_L}$,

$\frac{(K^+)_B}{(K^+)_L}$ usw. vermindern sich also, bleiben aber weiterhin untereinander gleich gross. Solange $(H^+)_L$ unter ca. 10^{-5} n oder pH über ca. 5,0 ist, enthält die Lösung im allgemeinen keine titrierbare Azidität, so dass die aus dem Boden ausgetauschte Basenmenge der benutzten Säuremenge gleichkommt. Bei zunehmender Säuremenge wird der Basenaustausch immer vollständiger und beginnt immer mehr Säure in der Lösung zu bleiben. Durch Titrieren ihrer Menge lässt sich die Menge der neutralisierten Säure oder der ausgetauschten Basen berechnen, eine Menge, die ebenfalls noch nicht dem gesamten *S*-Wert entspricht, denn die Grössen $(K^+)_B$, $(Ca^{++})_B$ usw. verringern sich nicht auf null. Misst man aber zudem pH des Säureauszuges (sicherheitshalber vor dem Filtrieren) sowie einige andere Grössen, so lässt sich mit ziemlicher Genauigkeit auch *S* selber b e r e c h n e n oder auf graphischem Wege festlegen.

Werden nämlich die auf diese Weise aus dem Boden ausgetauschten Basen unter Anwendung verschieden grosser HCl-Mengen bestimmt und zugleich die pH-Werte der Auszüge gemessen sowie die Ergebnisse graphisch dargestellt durch Punkte, deren Abszisse die Mengen (mval/kg) [1]) ausgetauschter Basen, von der y-Achse nach l i n k s zu gelesen, und deren Ordinate das pH des Auszuges ist, und zwar so berichtigt, dass es einer bestimmten, zu vereinbarenden Aktivität der Ca-Ionen der Lösung $-(Ca)_L-$ entspricht, so geraten diese Punkte auf eine Linie, die in den meisten Fällen in recht weitem pH-Gebiet annähernd eine Gerade ist. Und damit noch nicht gut. Auf die Verlängerung derselben Geraden entfallen — mit gewissen Ausnahmen, von denen weiter unten des näheren die Rede sein wird — auch Punkte, deren Abszisse (von der y-Achse nach r e c h t s abgelesen) die Menge (mval/kg) derjenigen H-Ionen, die aus dem Boden ausgetauscht werden, wenn man ihn mit $CaCl_2$- oder mit Ca-Azetatlösung behandelt, und deren Ordinate das pH des Auszuges, dem oben angegebenen $(Ca)_L$-Wert entsprechend berichtigt, anzeigt.

Da nach der Gleichung (1) $\frac{(Ca)_B}{(Ca)_L} = \frac{(Ca + Mg)_B}{(Ca + Mg)_L}$, kann statt $(Ca)_L$ beim Berichtigen der pH-Werte $(Ca + Mg)_L$ benutzt werden, welcher Betrag leichter zu bestimmen oder zu berechnen ist, und damit kommt man auf die angewandte Berichtigungsweise der Wirklichkeit noch näher.

Wie diese Korrektion vorgenommen wird und wie sich aus der Bodenlinie die Mengen der austauschbaren Basen und des austauschbaren Wasserstoffes des Bodens ablesen lassen, wird in den folgenden Kapiteln dargelegt.

---

[1]) Im allgemeinen pflegt man die Mengen austauschbarer Ionen in Milliäquivalenten je 100 g Boden (mval/100 g) anzugeben. Doch ist es aus vielen Gründen zweckmässiger, sie in bezug auf 1 kg zu vermerken, wie es auch im folgenden geschehen wird.

B. Beispiele für Bestimmungen nach der graphischen Methode bei Böden verschiedenen Typs

Ein Ergebnis wie das obige ist mit einer grösseren Menge untersuchter Bodenproben erhalten worden. Weiter unten (S. 27—30) wird ein Teil dieser Ergebnisse in den Abb. 1—5 und in Tabelle 4 dargestellt.

1. DIE ANGEWANDTE METHODE

Über die Methode selbst sei folgendes angeführt:

Eine als geeignet erachtete Menge (2—20 g) lufttrockener, durch ein 2 mm- (in gewissen Fällen auch 1 mm-) Sieb gegangener Bodenprobe wurde 2—3 Stunden mit verschieden grossen Mengen verschieden starker HCl- und Ca-Azetatlösungen geschüttelt. (Die Konzentrationen der HCl-Lösungen wechselten zwischen 0,005 und 0,1 n und die der Ca-Azetatlösungen zwischen 0,05 und 1,0 n.) Ausserdem schüttelte man die Böden (meistens in einem Verhältnis von 1:10 bis 1:2,5) in 0,02 n $CaCl_2$-Lösung. Am folgenden Tage wurden die Flaschen nochmals eine Weile mit der Hand geschüttelt, pH mit Glaselektrode (Beckman pH Meter) gemessen und filtriert. ($CaCl_2$-Auszüge filtrierte man gewöhnlich nur in dem Falle, dass bei ihnen eine titrierbare Azidität zu erwarten war, d. h. wenn pH unter 5,0 war.) Eine geeignete Menge (20—50 ml) Filtrat wurde mit einer Base — je nach den Umständen entweder mit einer 0,1 n oder mit einer 0,02 n — titriert. Dabei gelangte für HCl-Auszüge als Indikator Phenophthalein zur Anwendung, für $CaCl_2$-Auszüge Bromthymolblau sowie für die Azetatauszüge, die man bis zu dem pH der Ausschüttelungslösung selbst zu titrieren suchte, Phenolphthalein oder Phenolrot. Aus den Titrationsergebnissen wurde berechnet, wieviel Salzsäure der Boden neutralisiert hatte oder also wieviel Basen aus dem Boden ausgetauscht sowie wieviel H-Ionen in die $CaCl_2$- und die $CaAc_2$-Lösungen aus dem Boden getauscht worden waren. Durch Anwendung mehrerer veschiedenen HCl- und $CaAc_2$-Mengen für eine bestimmte Bodenmenge liess sich die Form der »Bodenlinie» genau herausstellen.

2. DAS UMRECHNEN DER GEMESSENEN pH-WERTE AUF DIE DER GLEICHEN (Ca + Mg)-AKTIVITÄT ENTSPRECHENDEN

Damit zwischen den Mengen der aus dem Boden in die HCl- bzw. $CaAc_2$-Lösung ausgetauschten Kationen und den pH-Werten der betr. Gleichgewichtslösungen eine deutliche Korrelation zu erwarten sei, muss man die gemessenen pH-Werte, wie oben erklärt, umrechnen in solche, die einer und derselben Aktivität der Ca-Ionen der Lösung oder lieber der Summe der Aktivitäten ihrer Ca- und Mg-Ionen — (Ca + Mg) — entsprechen. Als diese Standardaktivität wurde die Aktivität der Ca-Ionen in reiner 0,02 n $CaCl_2$-Lösung gewählt.

Dieses Umrechnen von pH gründet sich auf die von Gleichung (1) ausgedrückte Tatsache, dass die H-Ionenaktivität der Bodenaufschlämmung direkt proportional der Quadratwurzel der Summe der Aktivitäten der in

der Gleichgewichtslösung enthaltenen Ca- und Mg-Ionen ist, wenn die Verhältnisse der Aktivitäten der in der festen Phase enthaltenen austauschbaren Kationen unverändert bleiben. Ist also $[Ca + Mg]_L$ oder die Summe der Konzentrationen der in der Gleichgewichtslösung enthaltenen Ca- und Mg-Ionen $= c$ mval l und der gemeinsame Aktivitätskoeffizient dieser Ionen $= f_c$, wobei $(Ca + Mg)_L = f_c \cdot c$, und ist die gemessene Aktivität der H-Ionen der Lösung $= (H)_c$, so wäre die der 0,02 normalen oder 20 millinormalen [Ca + Mg] entsprechende (H^+) oder $(H)_{20}$:

$$(H)_{20} = \frac{(H)_c \cdot \sqrt{f_{20} \cdot 20}}{\sqrt{f_c \cdot c}} \text{ und } pH_{20} = pH_c + \tfrac{1}{2} \log f_c \cdot c - \tfrac{1}{2} \log f_{20} \cdot 20 \qquad (2)$$

Also ist die Berichtigung an dem gemessenen pH-Wert

$$\Delta pH = pH_{20} - pH_c = \tfrac{1}{2} \log f_c \cdot c - \tfrac{1}{2} \log f_{20} \cdot 20 \qquad (3)$$

(Hier bedeutet f_{20} den Aktivitätskoeffizienten der Ca-Ionen bei 0,02 n $CaCl_2$-Lösung.)

Beim Berechnen der Aktivitätskoeffizienten wird im folgenden die von Schofield und Taylor (1955) empfohlene Approximation der Debye-Hückelschen Gleichung angewandt in der Form

$$-\log f = \frac{2{,}0 \sqrt{I}}{1 + 1{,}5 \sqrt{I}},$$

wobei f den Aktivitätskoeffizienten des 2wertigen Ions bedeutet und I die ionale Konzentration der Lösung $= \tfrac{1}{2} (c_A z_A^2 + c_B z_B^2 + c_C z_C^2 \ldots)$ ist. Hier bedeuten die Grössen c_A, c_B, c_C usw. die Konzentrationen (mol l) der z_A-, z_B-, z_C- usw. wertigen Ionen A, B, C usw. Da die ionale Konzentration in reiner 0,020 n $CaCl_2$-Lösung 0,030 ausmacht, so ist bei ihr der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten der Ca-Ione oder

$$\log f_{20} = -\frac{2\sqrt{0{,}03}}{1 + 1{,}5\sqrt{0{,}03}} = -0{,}275$$

und also $\tfrac{1}{2} \cdot \log f_{20} \cdot 20 = 0{,}513$, so dass $\Delta pH = \tfrac{1}{2} \cdot \log f_c \cdot c - 0{,}513$.

Damit es nicht notwendig gewesen wäre, ΔpH gesondert in jedem Falle zu berechnen, wurden im voraus für jede benutzte HCl-Konzentration eine Kurve errechnet und gezeichnet, aus der ΔpH für jeden [Ca + Mg]-Wert des Auszuges direkt abgelesen werden konnte. Bei diesen Berechnungen

wurde angenommen, dass [Ca + Mg] des Auszugs = Gesamtkonzentration der ausgetauschten Basen, denn obgleich die ausgetauschten Metallkationen nicht ausschliesslich Ca- und Mg-Ionen sind, wird dieser Fehlbetrag grossenteils durch die im Boden enthaltenen w a s s e r l ö s l i c h e n Ca- und Mg-Salze ausgeglichen. Ist das verwendete HCl a-normal und die Titrationsazidität des Auszugs b-normal, so ist [Ca + Mg] des Auszugs und zugleich die Konzentration seiner 2wertigen Ionen $= a - b$ val/l oder $\frac{a-b}{2}$ mol/l und die Konzentration seiner 1wertigen Ionen $= a + b$ mol/l. Die ionale Konzentration I beläuft sich dann auf $\frac{3a-b}{2}$.

Da die Konzentration c in Gleichung (3) nicht in val/l sondern in mval/l ausgedrückt ist, so ist $c = 1000\,(a - b)$, und Gleichung (3) erhält die Form

$$\Delta\mathrm{pH} = \tfrac{1}{2}\log 1000\,(a-b) - \tfrac{1}{2}\,\frac{2\sqrt{\frac{3a-b}{2}}}{1 + 1{,}5\sqrt{\frac{3a-b}{2}}} - 0{,}513 \text{ oder}$$

$$\Delta\mathrm{pH} = 1{,}5 + \tfrac{1}{2}\log\,(a-b) - \frac{\sqrt{3a-b}}{\sqrt{2} + 1{,}5\sqrt{3a-b}} - 0{,}513 \qquad (4)$$

Kleine Fehler in den Werten von I sind nicht nennenswert in den Beträgen von ΔpH zu spüren. Dagegen wirken die Fehler in den Werten von [Ca + Mg] stärker, und derartige Fehler können besonders in dem Falle auftreten, dass der Gehalt des Bodens an w a s s e r l ö s l i c h e n Ca- und Mg-Salzen gegenüber der Gesamtmenge an a u s g e t a u s c h t e n Ca- und Mg-Ionen beträchtlich gross ist, wie es sich bei Behandlung des Bodens mit einer sehr geringen HCl-Menge verhalten kann. Daher wurde in diesen Fällen der richtige c-Wert durch Titration mit Versenat (= Dinatriumsalz von Aethylendiamintetraessigsäure) bestimmt und bei Berechnung von ΔpH berücksichtigt.

Als die von uns für das Bestimmen des austauschbaren Wasserstoffes benutzten Ca-Azetatauszüge so stark waren, dass für das Umrechnen ihrer pH-Werte auf pH_{20} das oben beschriebene einfache Verfahren nicht angewandt werden konnte, wurde experimentell bestimmt, welcher Wert von pH am wahrscheinlichsten richtig war. Das geschah auf folgende Weise: Für einige Böden wurden die austauschbaren H-Ionen unter Anwendung von 0,05 n $CaAc_2$-Lösung als Extraktionslösung bei drei möglichst weiten Ausschüttelungsverhältnissen bestimmt. Die Arbeit ging sehr sorgfältig vor sich, indem z. B. die Titrationen der Filtrate elektrometrisch mit 0,02 n

NaOH unter Benutzung einer Mikrobürette ausgeführt wurde. So ergab sich der genaue Verlauf der Linien der betreffenden Böden im ca. pH_{50}-Gebiet 5,8—6,3. Dann wurde dieselbe Bestimmung mit 1,0 n $CaAc_2$-Lösung unter Anwendung eines so engen Ausschüttelungsverhältnisses gemacht, dass je kg Boden gleich viele H-Ionen wie in 0,05 n Lösung in dem pH-Bereich 5,8—6,3 ausgetauscht wurden. Es wurde nachgesehen, ein wie grosser Zusatz zu dem pH-Wert des 1 n Auszuges zu machen war, um auf die richtige Linie zu kommen. Dieser Zusatz betrug im Mittel rund 0,50. Um von pH_{50} auf pH_{20} zu gelangen, ist nach der Berechnung noch etwa 0,15 zuzusetzen, damit das gesamte $\Delta pH = +0,65$ ist. — Entsprechend war zu den pH-Werten der 0,1 n $CaAc_2$-Auszüge 0,10 + 0,15 oder insgesamt 0,25 zu addieren.

In einer früheren Phase, wo man nur mit Konzentrationen zu operieren suchte, ohne zu berücksichtigen, dass sich mit diesen die Aktivitätskoeffizienten veränderten, wurde versucht, den so entstandenen Fehler dadurch zu verringern, dass der Ausschüttelungssäure soviel $CaCl_2$ zugesetzt wurde, dass $[HCl] + [CaCl_2] = 0,05$ n war. (Dann war die beabsichtige $[Ca] = 50$ mval l.) Aber dieser Versuch misslang besonders bei stark sauren Böden, denn der grosse Ca-Gehalt der Lösung verhinderte den Austausch von Ca, dagegen nahm aber der Austausch von Al- und H-Ionen zu, und dadurch wurde ausserdem die Titration des Auszuges erschwert.

Tabelle 3. Die durch die Linien in den Abb. 1—5 vertretenen Bodenproben sowie einige Angaben über sie

Bodenprobe	Bodenart und Probenahmestelle	Volumgewicht	Humus[1]	Glühverlust
			% der Trsubst.	
AA 515	Grober Feinsand, Schweden	1,50	—	4,2
AC 106	Stark humoser Feinsand, Janakkala, Zuckerfabrik	1,13		13,6
AC 205	Grober Feinsand, Hämeenlinna, Vesunti	1,31	—	6,3
AC 407	Mull, Nastola, Pensuo	0,82	—	33,0
AC 984	Torfhaltiger Gyttjaton, Nakkila, Järvikylä	0,62		19,4
AC 1021	Sandhaltiger Niedermoortorf, Luvia, Korvenkylä	0,62		45,7
AC 1022	» » » »	0,66	—	43,0
AC 1033	Torfhaltiger Gyttjaton, Nakkila, Leistilä	0,70		11,9
AD 105	» » » »	0,86	—	11,3
AD 108	Bleichmoos-Seggentorf, Honkajoki, Santaskylä	0,52		94,2
AE 4	Bröckelton, Ylistaro, Ruuskala	1,05	15,0	16,0
AE 248	Seggentorf — Tikkurila, Landwirtschaftl. Versuchsanstalt	0,68	53,0	51,0
AE 249	Anmooriger Lehm — Tikkurila, Landwirtschaftl. Versuchsanstalt	0,96	21,6	21,3
AE 250	Toniger Schluff — Tikkurila, Landwirtschaftl. Versuchsanstalt	1,20	6,7	8,9
AE 252	Sand — Tikkurila, Landwirtschaftl. Versuchsanstalt	1,52	3,3	4,2
AE 589	Bröckelton, Helsinki, Wiik	0,91	16,6	18,9
AE 590	Seggentorf, Hattula, Leteensuo	0,40	—	85,0
AG 1	Schwerer Ton, Untergrund, Tikkurila	1,30	1,4	3,5

[1]) Nach der von Barkoff (1954) entwickelten kolorimetrischen Methode bestimmt.

3. BESPRECHUNG DER ERGEBNISSE

a. Die austauschbaren Basen

In den Abbildungen 1—5 sind die für die untersuchten Böden erarbeiteten Linien zu sehen, die die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Ergebnisse darstellen; über diese Böden finden sich einige andere Angaben in Tabelle 3. Eigentliche zahlenmässige Ergebnisse sind — aus Sparsamkeitsrücksichten — nur für eine Bodenprobe angegeben (Tab. 4). Daraus geht hervor, wie die Koordinaten der betreffenden Punkte berechnet worden sind.

Die Linien der verschiedenen Böden sind auf die Abbildungen 1—3 hauptsächlich mit Rücksicht auf deren Klarheit verteilt worden. In den Abbildungen 4 und 5 sind die mit drei in gewisser Hinsicht abweichenden Böden erhaltenen Linien untergebracht.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, sind die für die Ergebnisse angesetzten Punkte bei den meisten Böden innerhalb der Messungsfehlergrenzen auf so gut wie gerade Linien entfallen, mit Ausnahme der die allerniedrigsten und allerhöchsten pH_{20}-Werte vertretenden Punkte. Eine Ausnahme bilden nur einige stark saure Böden (die Proben in den Abbildungen 4 und 5), der einzige von uns untersuchte karbonathaltige Boden (Probe AA 515 in Abb. 1) und eine beinahe humusfreie Untergrundprobe (AG 1 in Abb. 2).

Tabelle 4. Ergebnisse über die bei dem Seggentorfboden AE 590 erhaltenen Aufschlämmungen in HCl-, $CaCl_2$- und $CaAc_2$-Lösung

Boden g/l	Aufschlämmungslösung	pH des Auszuges	Titrationsazidität mval/l des Auszuges	An Basen ausgetauscht mval/l des Auszuges	An Basen ausgetauscht mval/kg des Auszuges	An H-Ionen ausgetauscht mval/kg	ΔpH	pH_{20}
25	0,100-n. HCl	1,28	80,0	20,0	800	·	—0,08	1,20
50	» » »	1,54	62,2	37,8	756	·	+0,05	1,59
25	0,050 » »	1,80	31,2	18,8	752	·	—0,05	1,75
$33^1/_3$	» » »	2,01	25,4	24,6	738	·	0,00	2,01
25	0,025 » »	2,58	8,7	16,3	652	·	—0,05	2,53
50	» » »	3,33	3,0	22,0	440	·	+0,01	3,34
50	0,020 » »	3,72	2,7	17,3	346	·	—0,03	3,69
25	0,015 » »	3,17	2,2	12,8	512	·	—0,08	3,09
50	0,010 » »	4,37	1,6	8,4	168	·	—0,15	4,22
50	0,020 » $CaCl_2$	4,76	0,8	·	·	16	[1]) +0,01	4,77
10	0,050 » $CaAc_2$	5,76	[2]) 3,72	·	·	372	+0,15	5,91
5	» » »	5,98	[2]) 2,21	·	·	442	+0,15	6,13
50	0,10 » »	5,40	14,4	·	·	288	+0,25	5,65
100	1,00 » »	5,75	48,2	·	·	482	+0,65	6,40
50	» » »	6,01	28,2	·	·	564	+0,65	6,66
25	» » »	6,20	16,8	·	·	672	+0,65	6,85

[1]) Nach der Versenattitration war [Ca + Mg] des Auszuges = 21,0 mval/l.
[2]) Elektrometrisch titriert (siehe S. 25—26).

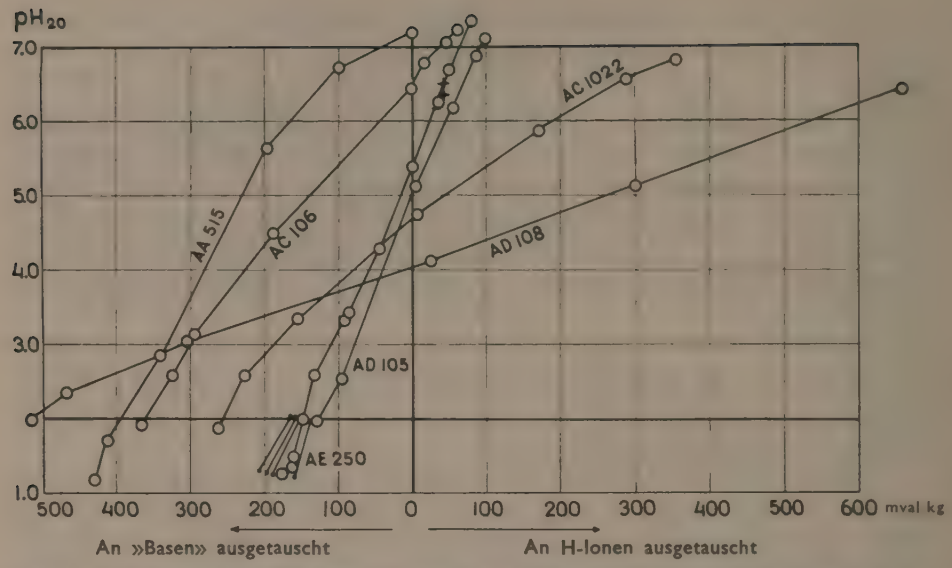


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Mengen (mval kg) der aus einigen Bodenproben (s. Tabelle 3) in HCl-Lösungen getauschten »Basen» bzw. in $CaCl_2$- oder $CaAc_2$-Lösungen getauschten H-Ionen vom pH_{20} der betreffenden Auszüge. Die mit einem Kreuz (+) bezeichneten Punkte sind mit 0,05 n $CaAc_2$-Lösung in einem sehr weiten Ausschüttelungsverhältnis erhalten worden (s. S. 26).

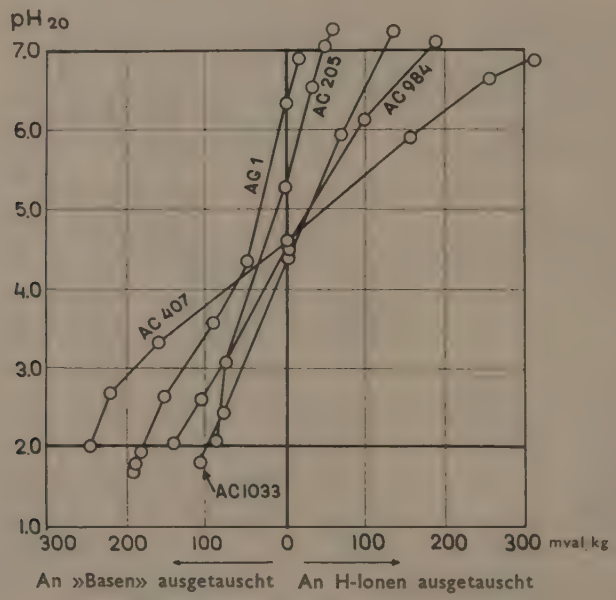


Abb. 2. Siehe Erläuterung unter Abb. 1.

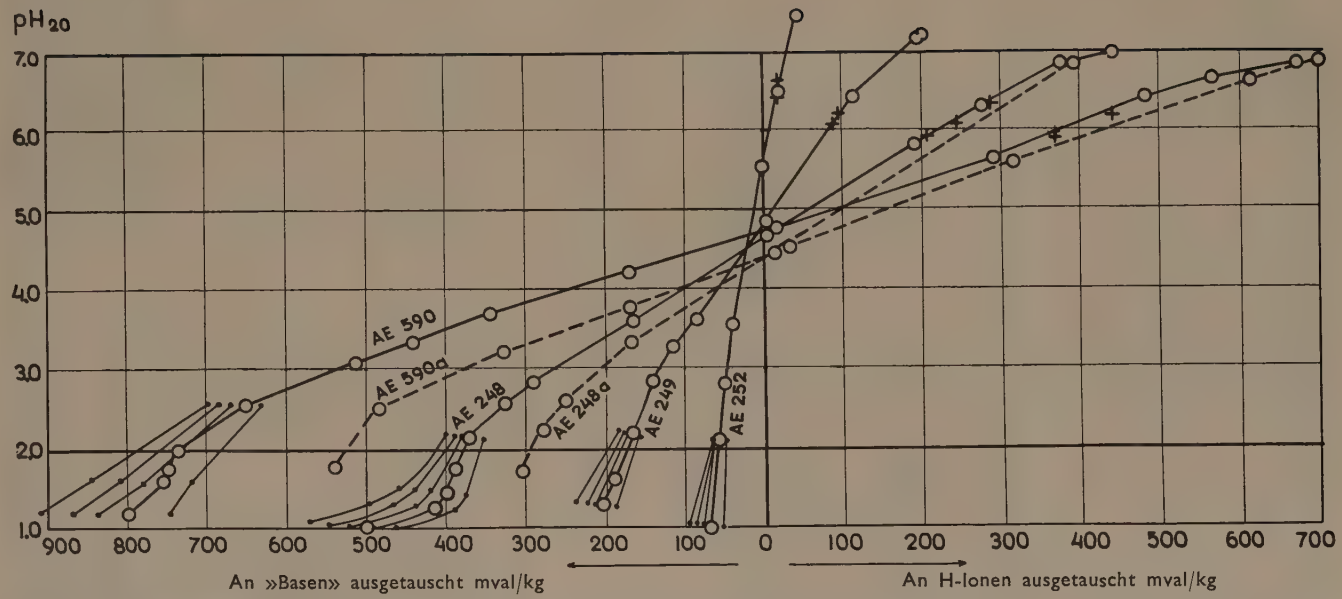


Abb. 3. Siehe Erläuterung unter Abb. 1. Die gestrichelten Linien AE 248a und AE 590a haben sich für die »aluminisierten» Proben AE 248 und AE 590 ergeben, wie auf S. 46 des näheren erläutert.

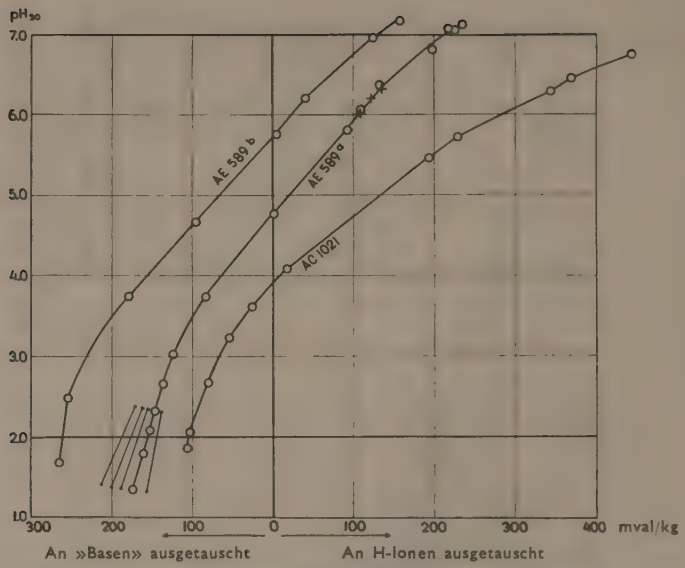


Abb. 4. Siehe Erläuterung unter Abb. 1. Die Linie AE 589 a ist für die ungekalkte, die Linie AE 589 b für die mit $Ca(OH)_2$ (100 mval/kg) vorbehandelte Bröckeltonprobe AE 589 erhalten worden.

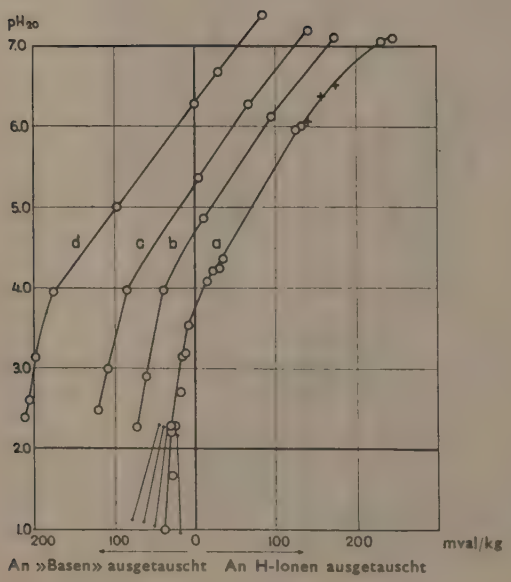


Abb. 5. Die Abhängigkeit der Mengen (mval/kg) der aus der Bröckeltonprobe AE 4 ausgetauschten Basen bzw. H-Ionen von dem pH_{20} der betreffenden Auszüge. Die Linie a für die ungekalkte, die Linien b, c und d für die mit verschiedenen Mengen (50, 100 bzw. 200 mval/kg) $Ca(OH)_2$ vorbehandelte Probe erhalten.

Suchen wir zu ergründen, dass die betreffenden Linien im allgemeinen gerade sind, so fällt uns auch ungesucht die bekannte Tatsache ein, dass die Titrationskurven der gewöhnlichen löslichen vielbasischen Säuren, deren verschiedene Dissoziationskonstanten nicht sehr weit voneinander entfernt liegen, in langer Erstreckung geradlinig sind. So ist z. B. die Titrationskurve der Zitronensäure, deren pK′-Werte 3,08, 4,39 und 5,49 sind, so gut wie geradlinig in dem pH-Gebiet 3—6 (s. z. B. Clark 1928, S. 29). Es ist recht wahrscheinlich, dass dasselbe auch für die Azidoide gilt, und Azidoide gibt es ja in gewöhnlichen, besonders in humusreichen Böden sehr verschiedener Stärke.

Die unteren Enden der Linien beginnen sich unterhalb eines pH_{20}-Wertes von ca. 2,5 mehr oder weniger steil abwärts zu krümmen, wie bei der Titrationskurve einer schwachen Säure, aber der Anstieg des oberen Endes wird nicht steiler, wie bei den Titrationskurven der Säuren, sondern flacher. Die Ursachen der letzteren Erscheinung werden weiter unten bei Besprechung der Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes erörtert. Das Krümmen im unteren Ende kann wohl folgendermassen gut erklärt werden: Ebenso wie beim Zusetzen von starker Säure zu einer Lösung, die Salze verschiedener schwacher Säuren enthält, das pH jener Lösung steiler zu sinken beginnt, nachdem die letzte oder also stärkste der Säuren zur Hälfte frei geworden ist, so beginnt auch, wenn Boden, der verschieden starke Azidoide einschliesst, mit steigenden Mengen von Salzsäure behandelt wird, das Gleichgewichts-pH der Mischung steiler zu sinken, wenn das stärkste Azidoid sich zu befreien oder also die von ihm gebundenen Basenkationen sich auszutauschen anfangen.

Bei den bisherigen »Säuremethoden» hat man, wie oben angeführt, einen so grossen Säureüberschuss zu benutzen gesucht, dass der Austausch der Basen in allen Fällen vollständig wäre. Bei Untersuchung von Böden, die in reichlichem Masse austauschbare Basen enthalten, ist dabei entweder ein sehr weites Extraktionsverhältnis anzuwenden, wovon die Folge ist, dass auch die kleinen Fehler bei der Titration oder in den Konzentrationen der benutzten Lösungen einen grossen Fehler im *S*-Wert bewirken können, wie weiter oben angeführt (S. 19), oder man hat eine verhältnismässig starke Säurekonzentration zu gebrauchen. Je grösser der angewandte Säureüberschuss ist, um so grösser ist ausserdem die Gefahr, dass im Boden neben dem Kationenaustausch auch säureverbrauchende Zersetzungsprozesse ablaufen, die durch Vermehrung des Al-Gehaltes des Auszuges obendrein noch erschwerend auf seine Titration einwirken.

Als Indikator bei den Titrationen der betreffenden HCl-Auszüge ist am häufigsten Phenolphthalein angewandt worden, das denn auch eine gute Wahl insofern ist, als sich die (um pH 8,3—8,4) beginnende Rötung eines Auszuges selbst mit reichlichem Niederschlag von Al-Hydroxyd viel leichter

feststellen lässt als z. B. das Übergehen von Bromthymolblau in reines Blau, besonders wenn die Auszüge schon an sich gelblich sind, wie es sich bei stark sauren Bodenauszügen im allgemeinen verhält. Beim Titrieren von schwächer sauren Auszügen erhält man annähernd dasselbe Resultat, einerlei welchen von den beiden Indikatoren man auch anwenden mag.

Wie stark das End-pH der Titration auf den *S*-Wert einwirken kann, wenn man stark saure Auszüge titriert, wurde untersucht, indem man einige Bodenauszüge elektrometrisch titrierte und verschiedenen End-pH-Werten (6,5, 7,0, 7,5, 8,0 und 8,5) entsprechende *S*-Werte berechnete. Zweck dieser Untersuchung war es, zugleich herauszustellen, wie nahe man dem »richtigen» *S*-Wert nach der auf S. 12 angegebenen alten Methode, d. h. wenn man als Extraktionslösung 0,1 n HCl und als Indikator Phenolphthalein anwendet, kommt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1—5 auf die Weise dargestellt, dass die unteren Enden der betreffenden Linien in fünffacher Verzweigung wiedergegeben sind, wobei die verschiedenen Aufteilungen von links nach rechts gerechnet den bei Titration auf pH 6,5, 7,0, 7,5, 8,0 bzw. 8,5 zu erhaltenden Wert von *S* ausdrücken.

Wie aus den Abb. 1—5 ersichtlich, wirkt das End-pH der Titration auf den zu erhaltenden *S*-Wert sehr stark und um so mehr ein, je saurer der Auszug ist. Es ist also höchst wichtig, das richtige End-pH zu wählen zu verstehen. Bei dieser Wahl kann uns ein Vergleich zwischen der in die 0,1 n HCl-Lösung ausgetauschte Basenmenge und dem »richtigen» *S*-Wert helfen.

In Tabelle 5 sind die nach der SCHOLLENBERGERschen NH_4-Azetatmethode (s. S. 7) für die betreffenden Böden ermittelten Gehalte an austauschbarem Wasserstoff und austauschbaren Basen dargestellt. Bei gegenseitigem Vergleich der in Tabelle 5 und den Abb. 1—5 wiedergegebenen

Tabelle 5. Die nach der NH_4-Azetatmethode SCHOLLENBERGERS ermittelten Gehalte an austauschbarem Wasserstoff und austauschbaren Basen bei einigen in der Untersuchung benutzten Böden

Bodenprobe	Austauschbarer Wasserstoff mval/kg	Austauschbare Basen mval/kg [1])	Derselbe *S*-Wert ergibt sich durch Ausschüttelung in 0,1 n HCl bei dem Verhältnis 100 g/l	50 g/l	25 g/l
			wenn das End-pH der Titration folgendes ist		
AE 4	290	36	8,05		
AE 248	617	404		8,26	>8,50
AE 249	299	195	8,27		
AE 250	147	160	8,50		
AE 252	68	64	8,21		
AE 589	338	179	7,78		
AE 590	990	797		(7,19)	8,03

[1]) Diese *S*-Werte sind nach der Basizität der Asche des Azetatauszuges berechnet worden. Bei Berechnung nach dem vom Boden adsorbierten NH_4 erhielt man allzu geringe Werte.

Werte kann festgestellt werden, dass, soweit die nach der SCHOLLENBERGERschen Methode erhaltenen *S*-Werte richtig sind, in den meisten Fällen das am besten geeignete End-pH bei der Titration des HCl-Auszuges etwas über 8,0 wäre [1]). Dass sich für die Probe AE 248 dann bei Benutzung des weitesten Extraktionsverhältnisses (25 g/l) ein zu grosser *S*-Wert ergibt (504 mval/kg), kann wohl auf den früher angeführten Zersetzungserscheinungen beruhen. Das pH des Auszuges war denn auch so niedrig wie 1,22. Dasselbe betrifft, wenngleich in geringerem Masse, auch die Probe AE 250. Dagegen gelingt es offenbar nicht, selbst bei Anwendung eines so weiten Verhältnisses wie 50 g/l aus der Probe AE 590 in 0,1 n HCl-Lösung alle Basen einzutauschen. Es scheint also, dass die HCl-Methode, in der bisher empfohlenen Form schematisch angewandt, nicht in allen Fällen so genaue Resultate gibt, wie es wünschenswert wäre. Das Ergebnis würde auch dadurch nicht sicherer werden, wenn man den Boden in 0,1 n HCl-Lösung in mehreren verschiedenen Verhältnissen behandelte, da wir nicht wissen können, in welchen Fällen das Austauschen noch unvollständig ist und in welchen schon Zersetzungserscheinungen auftreten.

Diese Schwierigkeit ist meines Erachtens durch Auswerten der oben festgestellten Eigenschaften der »Bodenlinie» zu beheben. Es ist offenbar, dass sich der richtige *S*-Wert auf der Verlängerung des geraden Teiles der Linie in der Höhe eines solchen pH_{20} ablesen lässt, das etwas niedriger ist als dasjenige, in dem die Krümmung einsetzt. Welches dieses pH_{20} in jedem Falle ist, kann experimentell entschieden werden, wenn man nach einer sicheren Methode den wirklichen Gehalt an austauschbaren Basen im Boden bestimmt. Wird dieses Mittel auf die von uns untersuchten Fälle angewandt, indem man die in Tabelle 5 dargestellten wirklichen *S*-Werte mit den Linien der betreffenden Böden in den Abb. 1—5 vergleicht, so ist zu erkennen, dass, abgesehen von den Bröckeltonen AE 4 und AE 589, deren Linien bereits oben als abweichend festgestellt worden sind, das besagte pH_{20} dem Werte 2,0 sehr nahekommt. Der *S*-Wert der genannten krummlinigen Böden ist in der Kurve selbst in der Höhe eines pH_{20} von ca. 1,4 abzulesen.

Bevor endgültig geschlossen werden kann, welcher pH_{20}-Wert als Extrapolations-pH gewählt wird, wäre der Sachverhalt mit einem grösseren und vielseitigeren Material zu untersuchen. Dabei wäre besondere Aufmerksamkeit den Böden mit hohem *S* zuzuwenden, denn je flacher jene Linie ist, desto mehr wirkt das Extrapolations-pH auf den erhaltenen *S*-Wert ein, wie bei Betrachtung der Linien in den Abbildungen 1—5 leicht zu erkennen ist. — Stellt sich als Ergebnis heraus, dass der betreffende pH_{20}-Wert nicht weit von 2,0 entfernt ist, so könnte es, selbst wenn er bei den verschiedenen

[1]) Beim Zeichnen der in den Abb. 1—5 dargestellten Linien ist auf pH 8,0 zu titrieren versucht worden. Ist die elektrometrische Titration nicht zur Anwendung gelangt, so ist als richtiger Wert die Basenmenge angesehen worden, die Bromthymolblau reinblau, aber noch nicht Phenolphthalein rot färbt.

Böden etwas wechselte, aus praktischen Gründen ratsam sein, ihn auf 2,00 abzurunden, wie es auch im folgenden geschehen wird.

In diesem Zusammenhang ist noch ein alter Versuch anzuführen, den PRJANISCHNIKOW (jun.) & LUKOWNIKOW (1927—28) in ganz anderer Absicht angestellt haben und dessen Ergebnisse bei der Wahl des Extrapolations-pH ausgewertet werden können.

Diese Forscher entfernten erst aus dem Versuchsboden (podsoligem Lehm) die übrigen austauschbaren Kationen, indem sie ihn mit 0,05 n HCl behandelten, und wuschen ihn dann im Büchner-Trichter mit 1 n $CaCl_2$-Lösung (pH = 7,0) und schliesslich mit Wasser, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Ca zeigte. Den so erhaltenen Ca-Boden, der in lufttrockenem Zustand nach der Analyse 88,5 mval/kg austauschbares Ca enthielt, behandelten sie dann 48 St unter periodischem Ausschütteln mit verschieden starken (0,001—0,05 n) HCl-Lösungen (in dem Verhältnis 10 g/100 ml) und massen pH und das aufgelöste Ca. Aus den dargestellten Zahlen lassen sich folgende Werte berechnen:

[HCl] norm.	An Ca ausgetauscht mval/kg	[Ca] mval/l	pH	ΔpH	pH_{20}
0,001	9,7	0,97	5,75	—0,56	5,19
0,005	37,5	3,75	4,29	—0,30	3,99
0,010	67,5	6,75	3,03	—0,20	2,83
0,050	80,4	8,04	1,64	—0,23	1,41

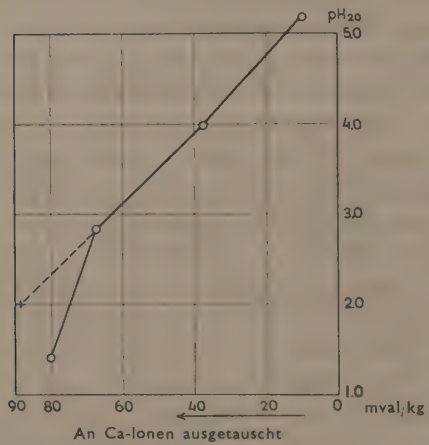


Abb. 6. Die Abhängigkeit der mit verschieden starken HCl-Lösungen ausgetauschten Ca-Ionenmengen von pH_{20} in dem Versuch von PRJANISCHNIKOW und LUKOWNIKOW. — NB. Um grössere Klarheit zu erlangen, ist der relative Massstab der Abszisse hier 4mal so gross wie in den Abb. 1—5.

In Abb. 6 ist dieses Ergebnis graphisch dargestellt.

Demgemäss liesse sich der richtige Wert des austauschbaren Ca (88,5 mval/kg) auf der Verlängerung des geraden Teiles der Linie fast genau bei dem pH_{20}-Wert 2,00 ablesen, aber selbst die stärkste (0,05 n) benutzte HCl-Lösung hat nur 90,75 % davon ausgetauscht, obgleich pH_{20} so niedrig wie 1,41 gewesen ist.

b. Austauschbarer Wasserstoff und austauschbares Aluminium

a. Über die Stellung des Al-Ions bei den Umtauscherscheinungen der Kationen im allgemeinen

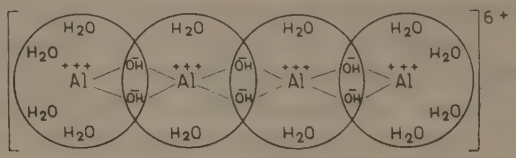
Bevor wir dazu übergehen, die Verfahren zur Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes zu besprechen, dürfte es begründet erscheinen, einige Worte über die Stellung des Al-Ions unter den austauschbaren Kationen zu sagen.

In den 1920er Jahren führte man im bodenkundlichen Schrifttum eine heftige Polemik darüber, ob diejenigen Al-Ionen, die in den mittels Neutralsalzlösungen erhaltenen Auszügen saurer Böden enthalten sind, in die Lösung durch Umtausch oder aber sekundär durch Auflösung aus Al-Hydroxyd gekommen sind, d. h. ob das Auftreten von Al-Ionen in der Lösung beim Zusatz von Neutralsalzen die Ursache für das Anwachsen der $[H^+]$ in der Lösung oder umgekehrt eine Folge davon ist (s. z. B. Teräsvuori 1930, S. 101—112). Es ist klar, dass wenigstens die Humussäuren austauschbare H-Ionen enthalten, obschon die Azidität der sauren Tone auch auf austauschbaren Al-Ionen beruhen kann. Doch dürfte die Auffassung (z. B. Russell 1950, S. 97), dass diese letztere Azidität ausschliesslich auf Al-Ionen zurückzuführen und dass es nicht korrekt wäre, von Tonsäuren oder Wasserstofftonen zu sprechen, obgleich man von sauren Tonen reden könne, nicht ganz zutreffend sein. Harward und Coleman (1954) haben erwiesen, dass, wenn Ton elektrodialysiert oder (langsam) mit verdünnter (z. B. 0,1 n) Salzsäure ausgelaugt wird, durch Auflösen von $Al(OH)_3$ oder durch teilweise Zersetzung der Tonminerale selbst Al-Ionen in solcher Menge in die Lösung gelangen können, dass sie mit den H-Ionen um die Plätze an den Oberflächen der Tonpartikeln zu wetteifern vermögen, so dass die Al-Ionen dazu kommen, die Mehrzahl der austauschbaren Kationen sauren Tones auszumachen. Wenn man aber Ton schnell mit 1 n HCl auszieht oder Tonsuspension durch Wasserstoffharz (H-Amberlit IR-120) hindurch fliessen lässt, kommt nicht viel Al zur Auflösung, so dass das Verhältnis $[H^+] : [Al^{+++}]$ in der Lösung um soviel grösser ist, dass wirklicher H-Ton entsteht. Nach Harvard und Coleman beruhen die relativen Mengen von austauschbarem H und Al auf der Vorbehandlung des Systems und besonders auf der Dauer der Zeit, während der es in einem basenungesättigten Zustand gealtert hat.

Ob nun die Al-Ionen, die bei unserer Säuremethode in den HCl-Auszügen des Bodens auftreten, durch Umtausch oder Auflösung in sie hineingekommen sind, bei deren Titration mit einer Base verbrauchen sie diese wie eine äquivalente Menge Säure, so dass sie nicht auf den zu erhaltenden *S*-Wert einwirken. Dagegen beeinflussen die austauschbaren Al-Ionen den Wert der Umtauschkapazität (*T*) und des austauschbaren Wasserstoffes.

Doch brauchen sie dabei nicht einmal in die Lösung eingetauscht zu werden, soweit die folgende Erklärung SCHOFIELDS (1946) für den Mechanismus der betreffenden Erscheinung zutreffend ist:

In stark sauren Lösungen, pH < 4, tritt Al als 3wertige Ionen, Al^{+++}, auf, von denen jedes von 6 Wassermolekülen in 6-Koordination umgeben ist. Wird das pH der Lösung durch Zusatz einer Base erhöht, so dissoziieren sich von diesen sechs Hydratwassermolekülen eines oder zwei zu H- und OH-Ionen, von denen erstere für das Neutralisieren der zugesetzten Base verbraucht werden und letztere im Zusammenhang des Al-Ions zurückbleiben, das dann 2- oder 1wertig wird. Diese sind jedoch unbeständig und vereinigen sich mit anderen gleichartigen zu grösseren oder kleineren Komplexen, in denen jedes Al-Atom 2 OH-Gruppen mit einem oder zwei anderen Al-Atomen gemeinsam hat. Z. B.:



Steigt das pH der Lösung über 5, so wird alles Aluminium als $Al(OH)_3$ ausgefällt.

Wenn die Erklärung auch für das austauschbare Al des Bodens zutrifft, entstammt ein Teil des austauschbaren Wasserstoffes des Bodens in der Tat dem Hydratwasser des austauschbaren Al.

β. Vergleich zwischen den verschiedenen Methoden zur Bestimmung austauschbaren Wasserstoffes

Der Begriff der austauschbaren H-Ionen ist bekanntlich viel dehnbarer als der der übrigen austauschbaren Kationen. Aber auch er lässt sich eindeutig umreissen, wenn man darüber übereinkommt, welche dem Boden entnehmbaren H-Ionen alle einbezogen werden, d. h. mit welchem Kation welcher Konzentration und bei welchem pH das Austauschen ausgeführt wird. Da wir in dieser Hinsicht weder traditions- noch ambitionsgebunden sind, können wir frei ein Verfahren ausersehen, das entweder theoretisch oder analysentechnisch am besten erscheint.

Prinzipiell und sozusagen psychologisch richtig dünkte die Forderung, dass die Methode eine solche sein sollte, dass die Böden mit reichlichem $CaCO_3$, wenn man sie nach ihr untersucht, sich als »mit Basen gesättigt» erwiesen, also keinen austauschbaren Wasserstoff enthielten. Dieser Ansicht

sind u. a. Bradfield & Allison (1933, ref. bei Peech 1948, S. 25); sie definieren einen gesättigten Boden »as one which has reached equilibrium with a surplus of $CaCO_3$ at the partial pressure of CO_2 existing in the atmosphere and at a temperature of 25°C».

Um berechnen zu können, welchem pH_{20}-Wert ein derartiges Gleichgewicht entspricht, müsste man pH und $[Ca^{++}]$ der betreffenden Lösung wissen. Nach Bjerrums und Gjaldbæks (1919) Untersuchungen über die pH-Werte gesättiger $CaCO_3$-Lösungen bei verschiedenen CO_2-Drücken und verschiedenen $CaCl_2$-Konzentrationen kann dieses pH berechnet werden nach der Formel $pH = 5{,}02 - \frac{1}{2} \log C_{Ca^{++}} - \frac{1}{2} \log p_{CO_2} + 0{,}3 \sqrt[3]{C_{Ion}}$, wobei $C_{Ca^{++}}$ = Ca-Ionenkonzentration (mol/l) der Lösung, p_{CO_2} = Druck (Atm.) des mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden CO_2 und C_{Ion} = Ionenkonzentration der Lösung, welche Konzentration wohl den Totalelektrolytgehalt (Normalität) der Lösung bedeutet (und also nicht dasselbe ist wie die ionale Konzentration). Ist $C_{Ca^{++}} = 0{,}01$ mol/l (= 0,02 val/l), $p_{CO_2} = 0{,}0003$ Atm. und $C_{Ion} = 0{,}02$, so ist nach dieser Gleichung pH = 7,86.

Theoretisch sollte die H-Ionenmenge, die aus dem Boden in irgendeinem Ausschüttelungsverfahren ausgetauscht wird, ebenso gross sein wie diejenige Menge, die sich umtauschen liesse bei einem Auslaugungsverfahren, bei dem das Lösungsmittel austauschendes Kation und H-Ion in denselben Konzentrationen enthält, die sie in der bei dem Ausschüttelungsverfahren zu erhaltenden Gleichgewichtslösung haben. Das oben beschriebene graphische Verfahren hat die gute Seite, dass bei ihm die Gleichgewichtskonzentrationen nicht genau von einer im voraus bestimmten Grösse zu sein brauchen, wenn man nur eben diese Grösse kennt. Doch ist es zur Vermeidung von Extrapolationsfehlern wünschenswert, dass die betreffenden Konzentrationen nicht sehr weit von den erstrebten entfernt liegen.

Würden als austauschbarer Wasserstoff alle diejenigen H-Ionen definiert, die sich durch Auslaugen mit 0,02 n Ca-Salzlösung mit dem pH 7,86 aus dem Boden austauschen lassen, so käme man nach dem gewöhnlichen Azetatverfahren diesen Werten nicht so nahe, wie es wünschenswert wäre, zumal wenn der Boden austauschbaren Wasserstoff in reichlicher Menge enthält. Wenn z. B. beim Ausschütteln von Boden mit 0,1 n $CaAc_2$-Lösung im Verhältnis 1:10 100 mval/kg oder 10 mval/l H-Ionen ausgetauscht würden, wäre das End-pH des Auszuges ca. 5,55 oder das entsprechende pH_{20} höchstens 5,80, also ganze 2 pH-Einheiten niedriger als die Zielsetzung. Bei Anwendung einer konzentrierteren $CaAc_2$-Lösung kommt man immerhin zu einem höheren pH_{20}-Wert. Tauscht z. B. 1 n $CaAc_2$-Lösung 20 mval/l (oder 200 mval/kg) H-Ionen ein, so ist das End-pH $\approx$ 6,06 und das entsprechende pH_{20} etwa 6,70, aber auch das ist nicht hoch genug. Die Extra-

polation über 1 pH hinweg kann nämlich beträchtliche Fehler in dem für austauschbaren Wasserstoff erhaltenen Wert verursachen, besonders bei solchen Böden, deren »Linie» am oberen Ende krumm ist.

Diese Schwierigkeit kann man auf mehr als eine Weise zu beheben versuchen: 1) durch Herabsetzen des Ziel-pH-Wertes, 2) indem man statt $CaAc_2$ die Ca-Salzlösung einer Säure, schwächer als Essigsäure, als Aufschlämmungsflüssigkeit verwendet oder 3) indem man in der $CaAc_2$-Lösung als Zusatz eine geeignete Menge $Ca(OH)_2$ benutzt. Betrachten wir diese Alternativen näher.

1) Auch wenn wir festhielten an der Forderung, dass das Verfahren ein solches sein sollte, dass bei seiner Anwendung Böden mit reichlichem $CaCO_3$ als »basengesättigt» klassifiziert werden, setzt das nicht voraus, dass der Basensättigungsgrad V eines derartigen Bodens nicht über 100 % steigen oder dass die Grösse V auch eines karbonatfreien Bodens nicht 100 % sein könnte. Durch Herabsetzen des Grenz-pH_{20} beispielsweise auf 7,00 liesse sich der Extrapolationsfehler bei Anwendung 1 n $CaAc_2$-Lösung auf einen ziemlich geringen Betrag vermindern. Ein Senken des Grenz-pH brächte auch den Vorteil mit sich, dass, da auch das zu messende pH ziemlich niedrig ist, das Kohlendioxyd der Luft darauf nicht so sehr einwirkt wie dann, wenn man sich in einen höheren pH-Bereich bewegt. Ein Missstand bei dieser Möglichkeit besteht darin, dass man dabei zur Erlangung eines genügend hohen pH gezwungen ist, für viele Böden eine so konzentrierte wie 1 n $CaAc_2$-Lösung oder aber ein sehr weites Ausschüttelungsverhältnis zu benutzen. Weiss man den genauen Betrag der an dem gemessenen pH-Wert vorzunehmenden Korrektion (pH_{20}—pH_{1000}) — in der vorliegenden Arbeit ist, wie angeführt, als solche der Wert +0,65 benutzt worden —, so gereicht der erstere Missstand allerdings zu keinem anderen Schaden als einem reichlichen Verbrauch von $CaAc_2$. Bei letzterem wiederum hat man einen etwaigen Messungsfehler mit einer hohen Zahl zu multiplizieren. — Jedenfalls wird im folgenden bei den Bestimmungen des austauschbaren Wasserstoffes als anzuwendes Extrapolations-pH_{20} der Wert 7,00 empfohlen.

2) Wenn es eine etwas schwächere 1basische Säure als Essigsäure gäbe, käme man bei Anwendung ihrer Ca-Salzlösung als Extraktionsflüssigkeit mit schwächeren Lösungen aus, aber die genaue Titration einer derartigen Säure könnte schwer sein.

Schofield (1933) hat diese Schwierigkeit behoben, indem er für das Ausschütteln des Bodens eine Pufferlösung benutzt hat, die aus einer Mischung von p-Nitrophenol und seinem Ca-Salz besteht. Die Lösung ist in bezug auf ersteres 0,02 n und in bezug auf sein Ca-Salz 0,04 n. Durch Titrieren eines aliquoten Teiles des Filtrats mit HCl lässt sich ermitteln, wieviel von dem genannten Salz in der Lösung übrig ist, und dadurch auch, wieviel H-Ionen aus dem Boden ausgetauscht worden sind. Hat man das Aus-

schüttelungsverhältnis so zu wählen verstanden, dass die ausgetauschte H-Ionenmenge ca. ¼ von der verwendeten Nitrophenolatmenge ausmacht, so ist das pH der Lösung ca. 7,0, bei welcher Reaktion die betreffende Lösung am stärksten gepuffert ist. So lässt sich nach dieser Methode diejenige H-Ionenmenge bestimmen, die bei pH 7,0 aus dem Boden ausgetauscht wird, wenn die Ca-Konzentration der Lösung 0,03 n (= 0,04—0,01) ist. Wäre die Ca-Konzentration der Lösung 0,02 n, so wäre die gleiche H-Ionenmenge erst etwa bei pH 7,1 (7,00 + ½ log 30—½ log 20 = 7,09) ausgetauscht worden. Nach dieser Methode Schofields werden also wahrscheinlich etwas grössere Werte für den austauschbaren Wasserstoff als nach der von mir empfohlenen Methode erhalten, aber durch Benutzen des den so erhaltenen Wert vertretenden Punktes als anderen Anhaltspunkt im oberen Ende der »Bodenlinie» liesse sich gewiss der dem pH_{20}-Wert 7,00 entsprechende Betrag des ausgetauschten Wasserstoffes interpolieren.

Dieses Verfahren ist insofern besser als die Azetatmethode, als, soweit das Extraktionsverhältnis richtig gewählt ist, das Gleichgewichts-pH dabei um 7,0 ist, so dass sich das Messen von pH erübrigt. Doch ist als Missstand anzusehen, dass das Ergebnis als Unterschied zweier Titrationen erhalten wird, nämlich als Unterschied zwischen dem Säureverbrauch der Ausschüttelungslösung und dem des Auszuges und nicht, wie bei dem Azetatverfahren, durch eine einzige Titration, die gerade die Menge des ausgetauschten Wasserstoffes selber angibt. Dieser Missstand ist also gewissermassen derselbe wie beim Bestimmen austauschbarer Basen unter Anwendung eines grossen Säureüberschusses.

3) Ein Fehler der bisherigen Azetatmethoden besteht darin, dass bei ihnen der H-Ionenumtausch — infolge der Verschiedenheit des Gleichgewichts-pH — in den einen Fällen unvollständiger als in den anderen ist und dass das Umrechnen dieses pH auf einen Betrag, der einer mehrfach geringeren [Ca] entspricht, wenigstens vorläufig etwas unsicher ist. Diese Schwierigkeiten werden sich, wie ich hoffte, ganz umgehen lassen, wenn für die Behandlung des Bodens eine verdünnte, aber mit einem geeigneten $Ca(OH)_2$-Zusatz verstärkte Ca-Azetatlösung benutzt oder wenn, mit anderen Worten, eine Kombination des gewöhnlichen Azetatverfahrens und der $Ca(OH)_2$-Methode Tovborg Jensens (1936) angewandt wird.

Während man nach der Jensenschen Methode den Boden mit mehreren verschiedenen $Ca(OH)_2$-Mengen behandelt und aus der auf Grund der gemessenen pH-Werte gezeichneten Titrationskurve den gesuchten Gehalt des Bodens an austauschbarem Wasserstoff ablesen kann, sollte man — hoffte ich — durch Behandlung des Bodens mittels einer $CaAc_2$-Lösung, die eine geeignete Menge $Ca(OH)_2$ enthält, mit einer einzigen Ausschüttelung auskommen. Die »geeignete» Menge ist eine solche, die das pH_{20} des Bodens bis nahe 7,00 steigert, und sie kann ziemlich genau geschätzt werden, wenn

man zwei Punkte der Bodenlinie kennt, den bei der $CaCl_2$-Aufschlämmung und einen bei geeigneter HCl-Aufschlämmung erhaltenen. Wenn nämlich dem Boden diese Menge $Ca(OH)_2$ in einer $CaAc_2$-Lösung von geeigneter Konzentration zugesetzt und die Mischung während der für die Erlangung des Gleichgewichtes erforderlichen Zeit geschüttelt wird, müssten dabei die aus dem Boden ausgetauschten H-Ionen = dem zugesetzten $Ca(OH)_2$-der befreiten Essigsäuremenge sein, welch letztere sich aus dem pH des Auszuges berechnen lässt.

Bei diesem Verfahren leistet also $Ca(OH)_2$ die eigentliche »grobe Arbeit», während es Aufgabe von $CaAc_2$ ist, in der Lösung die gewünschte und bekannte (Ca) aufrechtzuerhalten sowie das End-pH_{20} etwas unter 7,00 zu puffern. Wäre die Lösung in bezug auf $CaAc_2$ 0,02 n, so wäre das gemessene pH zugleich auch = pH_{20}, aber die Pufferkraft einer so schwachen Lösung ist etwas zu gering. Daher wurde bei der »Probefahrt» der Methode eine Lösung benutzt, die in bezug auf $CaAc_2$ 0,05 n war. Die gemessenen pH-Werte (= pH_{50}) wurden durch Hinzuzählen von 0,15 in pH_{20} umgerechnet.

Als die Anwendbarkeit dieses neuen Verfahrens bei unseren Versuchsböden, deren »Linien» genau bekannt waren, geprüft und zugleich die am besten geeignete Behandlungszeit zu ermitteln versucht wurde, stellte sich heraus, dass ein dreistündiges Ausschütteln bei weitem noch nicht für die Erlangung des Gleichgewichtes ausreichte, sondern pH noch einige Tage sank — insgesamt um einen Betrag bis zu 0,30 —, während welcher Zeit das Ausschütteln ein paar Stunden täglich maschinell oder dann und wann mit der Hand fortgesetzt wurde. Und was am unangenehmsten war, diese Gleichgewichts-pH-Werte entfielen nicht auf die »Linie» des betreffenden Bodens, sondern mehr oder weniger darunter.

Theoretisch mochte diese Erscheinung darauf beruhen, dass bei der $CaAc_2$—$Ca(OH)_2$-Methode das pH der Bodenaufschlämmung bedeutend höher als bei der einfachen $CaAc_2$-Methode ist und dass das höhere pH ein Mobilisieren solcher H-Ionen bewirkt, die sich nicht in die reine $CaAc_2$-Lösung trotz deren grösserer [Ca] eintauschen lassen. Da dieser Frage bei der Auslegung der Resultate, die sich bei den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes ergeben, eine grosse Bedeutung zukommt, ist der Sachverhalt etwas näher untersucht worden.

γ. Einige Beobachtungen über die Wirkung von Vorbehandeln mit $Ca(OH)_2$-Lösung auf den Gehalt des Bodens an austauschbaren H-Ionen

Wenn die obige Annahme richtig ist, muss das pH der Bodenaufschlämmung, die man dadurch erhalten hat, dass Boden erst mit $Ca(OH)_2$-Lösung behandelt und erst später eine äquivalente Menge HCl ausgesetzt worden ist, niedriger sein, als wenn der Boden in die Ausschüttelungsflasche erst dann

getan wird, nachdem die Base durch HCl neutralisiert worden ist oder wenn also der Boden in Wirklichkeit mit $CaCl_2$-Lösung behandelt wird.

Mit der Bodenprobe AE 4, die beim Untersuchen der Wirkung einer Kalkung auf die Form der Bodenlinie (s. S. 47) benutzt worden war, wurde ein anderer Versuch angestellt, bei dem 10 g Boden (mit Toluen versetzt) über 100 Stunden (wovon 15 Stunden Ausschüttelung) in 50,0 ml 0,040 n $Ca(OH)_2$-Lösung behandelt wurde. Diese Lösung bekam eine äquivalente Menge (= 20,0 ml 0,100 n) HCl-Lösung 1) nach der obigen Behandlung und 2) bevor der Boden in die Flasche gelangte. Mit einem anderen Flaschenpaar wurde gleicherweise verfahren, nur mit dem Unterschied, dass nur 10,0 ml HCl-Lösung zur Anwendung gelangten. Danach schüttelte man noch 4 Stunden und mass am folgenden Tage pH. Dann wurde allen 20 ml 1 n $CaAc_2$-Lösung sowie Wasser ad 100 ml zugesetzt, 3 Stunden geschüttelt, pH gemessen, filtriert und die befreite Essigsäure (elektrometrisch) titriert.

Tabelle 6. Die Wirkung des Behandelns in $Ca(OH)_2$-Lösung auf den Gehalt des Bodens an austauschbaren H-Ionen. 10 g der Probe AE 4 wurden in 50 ml 0,040 n $Ca(OH)_2$-Lösung behandelt, die nach oder vor der Behandlung mit HCl ganz oder halb neuralisiert wurde

Nr.	Behandlungslösung		Nach über 100stündiger Behandlung 0,100 n HCl zugesetzt ml	Gleichgewichts-pH	Zugesetzt		pH	An H-Ionen ausgetauscht		[Ca] mval/l	ΔpH	pH_{20}
	0,040 n $Ca(OH)_2$ ml	0,100 n HCl ml			H_2O ml	1 n $CaAc_2$ ml		mval/l	mval/kg			
1	50	—	20	3,87	10	20	5,63	15,4	154	205	+0,37	6,00
2	50	20	—	4,03	10	20	5,70	13,7	137	206	+0,37	6,07
3	50	—	10	4,95	20	20	5,90	9,0	90	201	+0,37	6,27
4	50	10	—	5,35	20	20	6,03	7,5	75	203	+0,37	6,40

Die Ergebnisse, die aus Tabelle 6 zu ersehen sind, entsprechen durchaus den Erwartungen: In den Fällen (Nr. 1 und 3), in denen $Ca(OH)_2$ als solches, vor dem Zusetzen von Säure etwa 4 Tage auf den Boden hat einwirken können, ist das Gleichgewichts-pH nach dem Hinzufügen von Säure deutlich niedriger gewesen als in denen, wo der Säurezusatz vor dem Mitspielen des Bodens gegeben worden ist. Auch bestand zwischen den pH-Werten der $CaAc_2$-Auszüge ein gleichsinniger Unterschied, und die Mengen des ausgetauschten Wasserstoffes waren deutlich grösser als in den Fällen, in denen der Säurezusatz erst nach der Basenbehandlung gegeben worden war. Werden die Punkte für die Ergebnisse der Azetatauszüge in dem Koordinatensystem, das die Linie der Probe AE 4 enthält, untergebracht (Abb. 5), so ist zu erkennen, dass die Punkte der Nummern 2 und 4 innerhalb der Gren-

zen der Messungsgenauigkeit gerade auf die richtigen Stellen entfallen, aber die der Nummern 1 und 3 deutlich von der theoretischen Stelle nach rechts. Es scheinen also deutlich mehr H-Ionen ausgetauscht worden zu sein, als bei dem betreffenden pH_{20} ausgetauscht werden sollten.

Auf der Suche nach einer Erklärung für diese Erscheinung fiel mir die von MATTSON & KOUTLER-ANDERSSON (1942) gemachte Wahrnehmung ein, dass die in den organischen Stoffen enthaltenen Phenole, die bekanntlich nur sehr schwach sauer sind, die Neigung haben, bei höherem pH durch den Sauerstoff der Luft zu bedeutend stärker sauren Stoffen, Karbonsäuren, zu oxydieren. Gegen diese Erklärung scheint jedoch ein anderer Versuch zu sprechen, nach dem bei Behandlung des Bodens mit $Ca(OH)_2$-haltiger $CaAc_2$-Lösung das Sinken von pH während 50 Stunden, darunter 17 Schüttelstunden, gleich stark war auch in dem Falle, dass die Flasche, die höchstens 10 ml Luft enthielt, bis zum Schluss des Versuchs, als pH gemessen wurde, geschlossen war, wie in dem Falle, dass die Flasche 170 ml Luft umfasste und inzwischen beim Verfolgen des Sinkens von pH mehrmals geöffnet wurde. In beiden Fällen war pH am Ende um etwa 0,40 niedriger als im letzteren Falle nach 1stündigem Ausschütteln. Das Ergebnis des Versuches dürfte dahin auszulegen sein, dass das Sinken von pH in den betreffenden Fällen nicht auf einer Oxydationserscheinung beruht hat oder, soweit das doch der Fall gewesen ist, die Selbst in der kleineren Flasche enthaltene Sauerstoffmenge dafür hinreichend gross gewesen ist.

Einige Beobachtungen, von denen in den folgenden Kapiteln des näheren die Rede sein wird, scheinen in die Richtung zu weisen, dass bei steigendem pH des Azetatauszuges ausser den aus den Azidoiden des Bodens ausgetauschten H-Ionen in stets höherem Masse auch aus dem Hydratwasser der Al-Ionen des Bodens dissoziierte H-Ionen in die Lösung einzutreten beginnen (vgl. S. 36). Naheliegend ist der Gedanke, dass sich die Bodenlinie bis zu einem bedeutend höheren pH_{20} geradlinig fortsetzen würde, wenn der Boden kein austauschbares Al enthielte. Wie wir sehen werden, ist auch das »vorzeitige» Krümmen im unteren Ende der Bodenlinie wenigstens hauptsächlich durch austauschbares Al bedingt.

δ. Die Azetat-Hydroxyd-Methode zur Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes im Boden

Zum Glück scheint der Unterschied zwischen den mit der einfachen Azetatmethode und den mit der $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode zu erhaltenden Werten des austauschbaren H nicht sehr gross zu sein, so dass sich auch die Anwendung der ersteren für die Erfordernisse der Praxis wenigstens unter den in Finnland gegebenen Verhältnissen, in denen zum Kalken des Bodens beinahe ausschliesslich Kalksteinmehl verwendet wird, rechtfertigen lässt.

Wo man zum Kalken gelöschten Kalk gebraucht, mag die $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode den praktischen Verhältnissen besser entsprechen. Da sie auch in analysentechnischer Hinsicht mit dem alten $CaAc_2$-Verfahren gut zu konkurrieren vermag, ist es durchaus begründet, ihre allgemeine Ingebrauchnahme in Erwägung zu ziehen, so dass hier eine kurze Umreissung des Verfahrens angebracht erscheinen dürfte.

Das Wesentliche dieser neuen Methode besteht darin, dass der Boden lange genug behandelt wird in einer Lösung, die in bezug auf $CaAc_2$ 0,05 n ist und soviel $Ca(OH)_2$ enthält, wie man zur Steigerung von pH_{20} bis nahe 7 zu benötigen vermutet. Beträgt letzteres z. B. a mval/kg und die Einwaage 4 g, so braucht man an 0,04 n $Ca(OH)_2$-Lösung $0,1 \cdot a$ ml. Wenn man $CaAc_2$ als 0,1 n Lösung gibt, so hat seine Menge die Hälfte des Endvolums auszumachen. Beläuft sich dieses z. B. auf 80 ml, so geht die Bestimmung folgendermassen vor sich:

Man wiegt 4,0 g Boden in eine Flasche, die eine so grosse Öffnung hat, dass die pH-Messung direkt in der Flache vor sich gehen kann, setzt 40 ml 0,1 n $CaAc_2$-Lösung hinzu und schüttelt alles eine Weile mit der Hand. Ist die ganze Reihe auf diesen Stand gebracht, so kommen in die Flaschen des weiteren $40-0,1 \cdot a$ ml Wasser sowie (aus einer mit zwei Natronkalk-Röhren versehenen Automatbürette) $0,1 \cdot a$ ml 0,40 n $Ca(OH)_2$-Lösung. (Die Zahl a wird auf ganze Zehner abgerundet.) Die Flasche wird gleich geschlossen, um das Eindringen von CO_2 zu verhindern, und 3 Tage geschlossen gehalten, während welcher Zeit man sie einige Stunden täglich schüttelt. Zur Vermeidung von Mikrobentätigkeit ist der Flasche schon dann, wenn sie gefüllt wird, ein geeignetes Gift zuzusetzen, Chloroform, Toluen oder dgl.

Nach Erreichen des Gleichgewichtes wird pH gemessen. Beim Erproben der Methode kann es begründet sein, an zwei aufeinanderfolgenden Tagen pH zu messen, um sich dessen zu vergewissern, ob das Gleichgewicht wirklich erreicht worden ist. Wenn pH über 7 beträgt, ist zuviel $Ca(OH)_2$ verwendet worden. Dem lässt sich noch einigermassen abhelfen, indem man eine geeignete Menge 0,05 n HCl-Lösung in die Flasche giesst, eine hinreichend lange Zeit schüttelt und pH aufs neue misst.

Ist eine passende Menge $Ca(OH)_2$ angewandt worden, so ist pH etwas unter 7,0, was bedeutet, dass ein wenig Essigsäure aus dem Azetat frei geworden ist. Dabei ist die aus dem Boden ausgetauschte H-Ionenmenge = aufgewandter $Ca(OH)_2$-Menge + freigewordener HAc-Menge, welch letztere nach meinen Messungen vom pH des Auszuges folgendermassen abhängig ist:

pH des Auszuges (= pH_{50})	HAc freigeworden		pH des Auszuges (= pH_{50})	HAc freigeworden		pH des Auszuges (= pH_{50})	HAc freigeworden	
	mval/l	mval/kg Extr.-verhältn. 1:20		mval/l	mval/kg Extr.-verhältn. 1:20		mval/l	mval/kg Extr.-verhältn. 1:20
7,15	0,00	0	6,50	0,60	12	6,00	2,12	42
6,90	0,12	2	6,40	0,80	16	5,90	2,67	53
6,80	0,20	4	6,30	1,03	21	5,80	3,37	67
6,70	0,30	6	6,20	1,32	26	5,70	4,25	85
6,60	0,43	9	6,10	1,67	33	5,60	5,25	105

Wie früher angeführt, ist zu den gemessenen pH_{50}-Werten 0,15 hinzuzuzählen, damit sich pH_{20} ergebe.

In den überaus seltenen Fällen, in denen pH unter 6 bleibt, obgleich 40 ml 0,04 n $Ca(OH)_2$ zur Anwendung gelangt und also über 440 mval kg H-Ionen ausgetauscht worden sind, ist — zur Verringerung des Extrapolationsfehlers — eine neue Ausschüttelung in einem weiteren Verhältnis oder unter Anwendung von mehr als 40 ml $Ca(OH)_2$ vorzunehmen, wobei $CaAc_2$ als entsprechend stärkere Lösung zu geben ist.

Die Vorteile dieser Methode gegenüber allen zuvor dargestellten sind offensichtlich. Abgesehen davon, dass der Verbrauch an Chemikalien dabei minimal ist, beschränkt sich die Bestimmung selbst ausser auf das Abwägen der Bodenprobe, das Messen der Aufschlämmungslösungen und Ausschütteln auf die blosse pH-Bestimmung. Obgleich man also weder zu filtrieren noch zu titrieren braucht, ist das Ergebnis genauer als bei der gewöhnlichen Azetatmethode. In theoretischer Hinsicht ist sie ebenso gut wie die allgemein anerkannte, aber umständliche JENSENsche (1936) Titrationskurvenmethode, bei der vermutlich auch ein gleiches Erstarken der Säuren (oder Azidoide) wie bei der Azetat-Hydroxyd-Methode vor sich geht, deren schlimmste Schwäche darin besteht, dass das Dosieren von $Ca(OH)_2$ dabei je nach dem individuellen Bedarf jeden Bodens vorzunehmen ist, so dass sie kaum eine Traummethode für Laboranten abgeben dürfte.

In Tabelle 7 sind die Werte austauschbaren Wasserstoffes dargestellt, die für einige untersuchte Böden nach der $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode erhalten worden sind. Vergleichshalber sind daneben auch der nach der üblichen $CaAc_2$-Methode bei demselben pH_{20} erhaltene Wert sowie die Zahl angegeben, die ausdrückt, um wieviel % jene grösser als diese ist.

Tabelle 7. Vergleich zwischen den nach der $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode und den nach dem gewöhnlichen Azetatverfahren bei gleichem pH_{20} erhaltenen Werten des austauschbaren Wasserstoffes

Bodenprobe	pH_{20} des Auszuges	H^+ ausgetauscht mval/kg		Ersteres grösser als letzteres um %
		nach der $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode	nach der $CaAc_2$-Methode	
AE 252	6,96	41	32	28
AE 250	7,04	81	63	29
AE 249	6,71	182	146	25
AE 589	6,61	206	161	28
AE 4	6,64	235	193	28
AE 248	6,62	413	333	24
AE 590	6,66	685	564	21
			Im Mittel	26

Wie ersichtlich, stellten sich nach der $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode im Mittel um 26 % grössere Werte austauschbaren H heraus als nach der üblichen Azetatmethode. Möglich ist, dass der Unterschied noch grösser gewesen wäre, wenn das pH der Auszüge 7,0 näher gestanden hätte, wie in den Anleitungen angeraten wird.

c. Von der allgemeinen Regel abweichende Fälle

Wie früher angeführt, gibt es wenigstens zwei Gruppen von Böden, bei denen die Linie für die Verhältnisse zwischen den ausgetauschten Basen bzw. Wasserstoffionen und den entsprechenden pH_{20}-Werten auch nicht annähernd gerade ist. Derartige Böden sind 1) einige stark saure und 2) $CaCO_3$-haltige. (Die eigentlichen Alkaliböden bleiben bei dieser Besprechung ausser acht, da sie in Finnland nicht vorkommen.) Es ist klar, dass es, ebenso wie es alle Zwischenformen von den neutralen bis zu den stark sauren Böden gibt, ausser geradlinigen und stark krummlinigen auch Zwischenstufen, schwach krummlinige Böden gibt. Obgleich die stark krummlinigen Böden offenbar nur eine kleine Minderheit ausmachen, ist ihrer Behandlung — aus leicht zu verstehenden Gründen — im folgenden mehr Aufmerksamkeit als der geradlinigen zugewandt worden.

a. Stark saure Böden

Offenbar ist nicht die blosse Azidität die Ursache zur Krummlinigkeit einiger Böden, denn einige unserer stark sauren Versuchsböden, die Proben AD 108, AE 248 und AE 590, alles Torfböden, sind, wie aus den Abb. 1 und 3 zu ersehen, besonders geradlinig und beginnen sich nach unten zu erst um etwa pH_{20} 2,5 zu krümmen, während dagegen bei den Proben AC 1021, AE 4 und AE 589, die eigentliche krummlinige Böden vertreten, diese Krümmung schon bei einem bedeutend höheren pH_{20} einzusetzen beginnt (s. Abb. 4 und 5). Die Probe AE 249 (Abb. 3) vertritt eine Zwischenform.

Auf der Suche nach einer Erklärung für die Krummlinigkeit dieser Böden wendete sich die Aufmerksamkeit darauf, dass die Säureauszüge aller drei Böden reichlich Aluminium enthielten, was beim Titrieren der Auszüge mit einer Base festgestellt werden konnte. Naheliegend war dabei der Gedanke, dass die Krummlinigkeit darauf beruhte, dass ein beträchtlicher Teil der austauschbaren Kationen Al-Ionen waren. Da das Al-Ion bei der von uns angewandten Methode nicht mit unter den ausgetauschten »Basen» bestimmt wird, verschiebt sich also demgemäss das untere Ende um das Mass des ausgetauschten Al nach rechts, so dass sich die Linie krümmt.

Die Stichhaltigkeit dieser Erklärung wurde auf zweierlei Weise zu erproben versucht, nämlich indem geprüft wurde, ob ein gewöhnlicher »geradliniger» Boden krummlinig wird, wenn man einen Teil der austauschbaren Basen durch Al ersetzt, und ob ein krummliniger Boden geradlinig wird, wenn man seine Azidität durch $Ca(OH)_2$ merklich herabsetzt.

Die erstere Weise versuchte man an den Proben AE 248 und AE 590, deren Linien in der Abb. 3 zu sehen sind. Das »Aluminisieren» geschah bei der Probe AE 248 auf die Weise, dass 25 g Boden 1 ½ Stunden geschüttelt wurden mit 200 ml Wasser, dem nach guter Anfeuchtung des Bodens 0,2012 g (= 2,5 mval) oder 100 mval/kg $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ zugesetzt worden war. Das pH der Aufschlämmung war = 4,52 und das elektrische Leitvermögen $\varkappa_{18°} = 1377 \cdot 10^{-6}$, was dem elektrischen Leitvermögen einer 13,53 millinorm. $CaCl_2$-Lösung entspricht. Der Boden wurde durch Abnutschen von der Lösung getrennt, mit 100 ml Wasser gewaschen und in Zimmertemperatur lufttrocken gemacht. Filtrat + Waschwasser wurden unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit NaOH titriert, wovon 0,326 mval. verbraucht wurde. Also hatten sich an Al aus der Lösung mindestens 2,5—0,326 = 2,174 mval/25 g oder 87 mval/kg entfernt. Es hat sich aber nicht alles an sich in austauschbarer Form zu adsorbieren brauchen, sondern ein Teil hat als $Al(OH)_3$ ausgefällt werden können, wobei der Austausch der Basen statt dessen durch das bei der Hydrolyse entstandene H-Ion bewerkstelligt worden ist.

Leider ist für den Auszug keine Al-Bestimmung gemacht worden, aber wahrscheinlich beruhte seine Titrationsazidität grösstenteils auf etwas anderem als den Al-Salzen, daraus zu schliessen, dass es sich so bei dem entsprechenden mit der Probe AE 590 erhaltenen Auszug verhielt. Das »Aluminisieren» dieser Probe wich von der vorhergehenden nicht allein darin ab, dass die Bodenmenge 30 g, die $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$-Menge 0,4829 g oder 200 mval kg betrug und die Ausschüttelung 4 St dauerte, sondern auch darin, dass der durch Abnutschen vom Boden getrennte Auszug [1]) (175 ml) und das mit 200 ml Waschwasser erhaltene Filtrat gesondert titriert wurden. Ersterer verbrauchte 0,510 mval, letzteres 0,265 mval Base. Obgleich also letzteres an Auszug selbst nur 25 ml oder 1/8 der Gesamtmenge enthielt, verbrauchte es an Base über ein Drittel von dem, was Auszug und Waschwasserfiltrat zusammen verbrauchten. Da ausserdem beide Lösungen stark farbig waren und da sie nach der angestellten Bestimmung, die durch diese Farbigkeit allerdings sehr erschwert war, zusammen nur ca. 0,2 mval Al enthielten, ist es wahrscheinlich, dass die Titrationsazidität des Auszuges hauptsächlich auf wasserlöslichen Humussäuren beruhte und dass annähernd die ganze gegebene Al-Menge, 200 mval/kg, vom Boden adsorbiert worden war.

---

[1]) Das pH der Aufschlämmung war 4,40 und die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa_{18°} = 3140 \cdot 10^{-6}$, was der Leitfähigkeit einer ca. 32,7 millinorm. $CaCl_2$-Lösung entspricht.

Die so präparierten Bodenproben schüttelte man 2 St in verschiedenen HCl-, $CaCl_2$- und $CaAc_2$-Lösungen, mass pH, filtrierte und titrierte das Filtrat mit einer Base. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 durch die gestrichelten Linien AE 248 a und AE 590 a wiedergegeben. Vergleicht man diese Linien mit denen der ursprünglichen Proben, so ist zu erkennen, dass sich ihr unteres Ende, im pH_{20}-Bereich 2,5—1,7, durch »Aluminisieren» ungefähr um die aus der Lösung ausgetretene Al-Menge nach rechts verschoben hat, bei Probe AE 248 um ca. 70—90 mval/kg, bei Probe AE 590 um ca. 200 mval/kg. Die Linie für die Probe AE 248, kann man sagen, beginnt sich durch »Aluminisieren» schon bei einem etwas höheren pH_{20} als die für den ursprünglichen Boden zu krümmen, aber bei Probe AE 590 ist diese Erscheinung weniger deutlich.

Bei den oberen Enden der Linien können wir die Beobachtung machen, dass sie sich infolge des Aluminisierens nur wenig nach rechts verschoben haben. Dies lässt sich wohl dadurch erklären, dass das Al-Ion an die organischen Azidoide dieser Böden so fest gebunden ist, dass aus ihnen unter den Verhältnissen der Azetatmethode nicht viel in die Lösung gekommen ist.

Bei dem Versuch, dessen Zweck es war, zu untersuchen, ob ein »krummliniger» saurer Boden geradlinig wird, wenn man seine Azidität durch Kalken herabsetzt, wurden die Proben AE 4 und AE 589 benutzt. Das Kalken ging so vor sich, dass 10 g der Probe 2 Stunden in 100 ml 0,005, 0,010 und 0,020 n $Ca(OH)_2$-Lösung, was 50, 100 und 200 mval/kg entspricht, geschüttelt wurden. (Für die Probe AE 589 wurden nur 100 mval/kg gebraucht.) Am folgenden Tage setzte man 100 ml verschieden starke HCl-, $CaCl_2$- bzw. $CaAc_2$-Lösungen hinzu, schüttelte 1,5 St und am nächsten Tage noch 1 St. Dann erfolgten eine gewöhnliche pH-Messung, Filtrierung und Titration mit einer Base.

Bei Betrachtung der die Ergebnisse darstellenden Figuren (Abb. 4 und 5) fällt sogleich in die Augen, dass das erwartete Begradigen der Krümmung nicht einmal in dem Falle, wo die grösste Kalkung (200 mval/kg) gegeben worden ist, bei Probe AE 4 (Abb. 5, Linie d), eingetreten ist. Da die ungekalkte Probe AE 4 nach Abb. 5 ca. 225 mval/kg austauschbares H(+Al) enthält, wenn man bis pH_{20} 7,00 extrapoliert, wäre anzunehmen gewesen, dass bei Verwendung von 200 mval/kg $Ca(OH)_2$ zum mindesten ein Teil des austauschbaren Al durch Ca ersetzt würde und sich die Linie entsprechend an ihrem unteren Ende begradigte.

Dass das nicht geschehen ist, sondern sogar auch die Linie des Bodens mit stärkster Kalkung sich bei ungefähr gleich hohem pH_{20} wie die Linie der ungekalkten Probe abwärts zu biegen beginnt, beruht offenbar darauf, dass die Kalkung zum mindesten nicht in grösserem Masse aus dem Boden Al-Ionen, wie es zu erwarten gewesen war, sondern hauptsächlich nur H-

Ionen ausgetauscht hat. Eigentlich hätte man das voraussehen sollen. Denn ebenso wie sich beim Hinzufügen einer Base zu einer Lösung, die verschiedene Säuren enthält, unter diesen zunächst die stärksten und zuletzt die schwächsten neutralisieren, so neutralisieren sich auch bei Behandlung des Bodens mit $Ca(OH)_2$ in ihm wahrscheinlich zuerst die stärksten frei vorhandenen Azidoide. Obgleich der Boden AE 4 in aussergewöhnlich geringem Masse austauschbare »Basen» enthält (s. Abb. 5, Linie a), kommen ihm offenbar nicht sehr starke Azidoide frei vor, sondern gerade die stärksten Azidoide sind durch Al-Ionen »neutralisiert». Die Folge davon ist, dass, solange diese stärksten Azidoide von Al-Ionen besetzt sind, pH_{20} des Bodens bedeutend höher ist, als es dann wäre, wenn H-Ionen die Stelle von Al einnähmen oder wenn also die genannten Azidoide frei wären. In diesem Falle bewirkte also, so paradox es auch klingt, das Al-Ion geradezu eine Herabsetzung der Azidität des Bodens.

Auf der anderen Seite braucht es, dass in den bei der gekalkten und bei den ungekalkten Proben AE 4 erhaltenen Linien (Abb. 5) die Krümmung bei allen ungefähr in gleicher Höhe, bei ca. pH_{20} 4,0, liegt, nicht zu erweisen, dass die Kalkung austauschbares Al überhaupt nicht angegriffen hätte. Denn — soweit die benutzte HCl-Menge geringer als die Menge der im Boden enthaltenen austauschbaren Basen ist — verändert sich pH_{20} des HCl-Auszuges des Bodens nicht nennenswert, selbst wenn ein Teil des die stärksten Azidoide des Bodens neutralisierenden Al durch Ca ersetzt worden wäre. Auch dann befreit HCl eben nicht diese Azidoide, obgleich aus ihnen Ca-Ionen in die Lösung getauscht werden, denn an die Stelle treten wenigstens bei einem derartigen Boden nicht H-, sondern Al-Ionen. Solange im Boden noch eine genügende Menge austauschbarer »Basen» übrig ist, befreit HCl nur schwächere, durch 1- und 2wertige Kationen neutralisierte Azidoide. Dabei sinkt pH_{20} der Aufschlämmung auf normale Weise, so dass die Linie gerade bleibt, wie aus Abb. 5 ersichtlich. Wenn aber die benutzte HCl-Menge die Menge der austauschbaren Basen übersteigt [1]), beginnen auch die stärksten, bis dahin durch Al neutralisierten Azidoide sich zu befreien, wobei das pH (und pH_{20}) der Aufschlämmung sinkt, ohne dass die Titration des Auszuges erwiese, dass des weiteren »Basen» in nennenswertem Masse ausgetauscht worden wären. Mit anderen Worten, die Bodenlinie beginnt sich schon bei einem höheren pH_{20} als dem eines solchen Bodens, der nur wenig oder gar kein austauschbares Al enthält, steil abwärts zu krümmen.

---

[1]) Die Punkte, die in Abb. 5 auf den Linien b, c und d dem pH_{20}-Wert 4,00 am nächsten liegen, sind bei Anwendung einer HCl-Menge erhalten worden, die ebenso gross ist wie die bei der Kalkung gegebene $Ca(OH)_2$-Menge, so dass der Boden in der Tat an $CaCl_2$ 50, 100 bzw. 200 mval/kg oder 2,5, 5,0 bzw. 10,0 mval je Liter Auszug erhalten hat. Werden die gemessenen pH-Werte auf die derselben (Ca) entsprechenden umgerechnet, so sollten die pH_{20}-Werte untereinander gleich gross sein, und das sind sie auch gewesen, nämlich 3,96, 3,96 bzw. 3,97.

Um die oben dargestellte Annahme zu bestätigen, müsste nachgewiesen werden können, dass der Boden an austauschbarem Al gerade eine solche Menge enthält, um die das untere Ende der Bodenlinien nach links zu verschieben wäre, damit die Linie gerade würde. Diese Menge ist natürlich stark davon abhängig, in welchem pH_{20}-Niveau das Verschieben vorgenommen wird. So wären die Linien der Bodenprobe AE 4 bei pH_{20} 2,00 um 75—90 mval/kg zu verschieben, aber bei pH_{20} 2,50 um 55—75 mval/kg. Das Bestimmen des austauschbaren Al bei derartigen Böden ist schwer, denn z. B. das allgemein angewandte Verfahren, mit 1 n KCl-Lösung auszulaugen, bringt aus dem Boden in die Lösung ausser dem austauschbaren Al auch solches, das sich aus $Al(OH)_3$ oder anderen Al-Verbindungen dank den durch K-Ion aus dem Boden in die Lösung getauschten H-Ionen aufgelöst hat. Aus der Bodenprobe AE 4 liessen sich bei langsamem Durchwaschungsverfahren in 1 n KCl-Lösung an Aluminium 92 mval/kg auslösen, bei schnellem, im Büchner-Trichter ausgeführtem Auslaugen 70 mval/kg, so dass die Annahme, dass austauschbares Al die Krümmung im unteren Ende der Linie verursacht habe, hinreichend begründet sein dürfte.

Die oben angeführte Beteiligung von $Al(OH)_3$ [1]) als Reserve von austauschbarem Al wird durch folgenden Versuch beleuchtet:

Drei 10 g-Mengen der Bodenprobe AE 4 wurden 4 Stunden in 200 ml verschieden starken HCl-Lösungen geschüttelt, am folgenden Tage mass man pH, filtrierte und titrierte einen aliquoten Teil des Filtrats mit NaOH auf die übliche Weise, um die Summe seiner [HCl] und [$AlCl_3$] herauszustellen. Dann setzte man der titrierten Mischung eine geeignete Menge neutraler 1 n NaF-Lösung zu und titrierte das NaOH, das sich bei der dann vor sich gehenden (durch Sieden beschleunigten) Reaktion: $Al(OH)_3 + 6NaF = Na_3AlF_6 + 3NaOH$ gebildet hatte, mit 0,02 n HCl (s. Beck & Szabó 1952). Nach der Menge der verbrauchten Säure konnte dann der Al-Gehalt des Auszuges berechnet werden. Wie sich die Menge des austauschbaren Al im Boden durch den Einfluss dieser Säurebehandlung verändert hatte, wurde auf die Weise bestimmt, dass man aus dem auf den Filter quantitativ gebrachten Boden erst mit 30 ml Wasser die Mutterlauge ausspülte und dann den Boden mit neutraler 1 n KCl-Lösung im Büchner-Trichter auslaugte, bis der Auszug neutral durchfloss, sowie die Titrationsazidität jeder Filtratmenge gesondert bestimmte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zu sehen.

---

[1]) $Al(OH)_3$ kann im Boden nicht nur als solches, sondern auch komplex mit negativen Kolloiden wie Kieselsäure und Humussäuren verbunden auftreten, wobei die Abhängigkeit seiner Löslichkeit vom pH der Lösung, ihrem Chloridgehalt usw. eine ganz andere ist als bei reinem $Al(OH)_3$. Der Kürze halber wird jedoch hier für sie alle die Gesamtbezeichnung $Al(OH)_3$ benutzt. Auch dürfte es begründet sein, zu bemerken, dass die Titrationsazidität des Salzlösungsauszuges des Bodens nicht immer ausschliesslich durch Aluminium bedingt ist, sondern auch Eisen und Mangan mit dabei sein können, obgleich der Kürze halber auch hier nur von Al gesprochen wird.

Tabelle 8. Auflösen von Al aus der Bodenprobe AE 4 bei HCl-Behandlung und darauffolgender KCl-Behandlung. (Erklärung im Text)

HCl n	pH des Auszuges	Titrationsazidität des Filtrats mval/l		Al ausgelöst mval/kg	pH des ersten KCl-Auszuges	Aus dem mit Säure behandelten Boden löste sich in HCl-Lösung zusätzlich Al mval/kg
		HCl + $AlCl_3$	$AlCl_3$			
0,005	3,25	4,6	3,4	68	3,60	96
0,010	2,75	9,0	6,1	122	3,23	101
0,020	2,20	19,0	10,6	212	2,83	102

Die Resultate weisen darauf hin, dass die HCl-Behandlung die Menge des austauschbaren Al nicht vermindert, sondern eher vermehrt hat. In dem unbehandelten Boden lagen ca. 92 mval/kg Al vor, das mit KCl-Lösung auszulaugen war, aber nach der HCl-Behandlung, die 68—212 mval/kg Al aus dem Boden entfernte, waren an »KCl-löslichem» Al noch 96—102 mval/kg übrig.

Dieser Boden enthält reichlich $Al(OH)_3$. Nach der von Riehm (1932, S. 33) dargestellten Methode bestimmt, machte es ca. 700 mval/kg aus. Es ist offenbar, dass, je nachdem HCl aus dieser Reserve Al-Ionen mobilisiert, sie teilweise an den Azidoiden haften, bis das Gleichgewicht zwischen allen Beteiligten erlangt ist. So werden zum mindesten alle stärksten Azidoide mit Al-Ionen besetzt, soweit sie es zuvor noch nicht gewesen sind.

Die bei Probe AE 589 erhaltene Linie (Abb. 4 Linie a) ist weniger krumm als die Linie von Probe AE 4. Dies steht mit ihrem geringeren Gehalt an austauschbarem Al (47 mval/kg) im Einklang. Zur Begradigung der Linie wäre ihr unteres Ende in Höhe von pH_{20} 2,0 um 70 mval/kg oder in Höhe von pH_{20} 2,5 um 45 mval/kg zu verschieben. Die Linie auch dieser Probe ist durch Kalkung nicht begradigt worden, wie aus Abbildung 4 zu ersehen ist.

Einige Zeichen weisen darauf hin, dass, wenn $Ca(OH)_2$ längere Zeit auf den Boden hätte einwirken können, z. B. eine Woche, die »gekalkten Linien» etwas herabgesetzt worden wären, so dass die Krümmung bei einem etwas niedrigeren pH_{20} gelegen hätte. Als nämlich später untersucht wurde, wie die Behandlungszeit auf den pH-Wert einer Aufschlämmung von 8 g der Probe AE 4 in 160 ml 0,02 n $CaCl_2$-Lösung einwirkte, die ausserdem 1,6 mval $Ca(OH)_2$ (= 200 mval/kg) sowie 10 Tropfen Toluen enthielt, wurde erkannt, dass pH, das nach 2stündiger Ausschüttelung und 20stündigem Stehenlassen 6,22 betrug, 9 Tage später nach zeitweiligem Schütteln von Hand 5,82 und eine Woche später ebenfalls 5,82 war. Es scheint, dass die zugesetzten Ca-Ionen, die anfangs die stärksten unter den frei gewesenen Azidoiden besetzt hatten, allmählich diese aufzugeben und sich noch stärkeren Azidoiden anzuschliessen begonnen haben an Stelle der Al-Ionen, deren Lage

infolge des pH-Anstieges unhaltbar geworden ist. Das Freiwerden der ersteren Azidoide bedeutet eine Zunahme der Azidität des Bodens und also eine Abnahme von pH_{20}. Die Langsamkeit dieses Prozesses kann wohl darauf beruhen, dass es sich nicht um eine blosse Umtauscherscheinung von Kationen, sondern auch um eine langwierige kolloidchemische Reaktion, vielleicht um Polymerisation von $Al(OH)_3$ oder dgl., handelt.

Gleicherweise lässt sich wohl auch die Erscheinung erklären, dass bei der $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode das pH der Bodenaufschlämmung erst nach mehrtägiger Behandlung einen konstanten Wert erlangte und dass sich bedeutend mehr H-Ionen als bei der üblichen $CaAc_2$-Behandlung bei gleichen pH_{20} auszutauschen schienen. Bei der $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode eben war das wirkliche (= gemessene) pH des Auszuges höher als bei dem gewöhnlichen $CaAc_2$-Verfahren, so dass das austauschbare Al bei ersterer mehr als bei letzterem auf das Ergebnis einwirkte.

Wenn die oben dargestellte Erklärung richtig ist, gibt unser graphisches Verfahren bei den Böden, die austauschbares Al reichlich enthalten, zu kleine *T*-Werte, da das austauschbare Al zusammen mit den austauschbaren Basen überhaupt nicht und auch zusammen mit dem austauschbaren Wasserstoff nur zum Teil bestimmt wird. Es ist zu erwarten — und auch einige einzelne Beobachtungen weisen darauf hin —, dass das Kalken eines derartigen Bodens den so bestimmten *T*-Wert steigert. Wenn man den wirklichen *T*-Wert wissen will, erhält man wohl zum mindesten ein der Grössenordnung nach richtiges Ergebnis, indem man die »Bodenlinie» in der Richtung ihres geraden Teiles verlängert sowie den waagerechten Abstand zwischen den Schnittpunkten dieser Geraden mit den in Höhe der pH_{20}-Werte 2,00 und 7,00 verlaufenden waagerechten Linien abliest.

β. Karbonathaltige Böden

Schon theoretisch ist zu erwarten, dass die für $CaCO_3$-haltige Böden nach der HCl-Methode zu erhaltende Linie in ihrer Form von denen der karbonatfreien abweicht. Solange die zugesetzte HCl-Menge so gering ist, dass sie zum Auflösen des $CaCO_3$ ganz verbraucht wird, vollzieht sich im Boden kein Freiwerden von Azidoiden, so dass das Sinken des pH der Bodenaufschlämmung hauptsächlich auf der durch das Zunehmen von [Ca] verursachten Verringerung der Löslichkeit von $CaCO_3$ und auch auf dem durch die Säure aus $CaCO_3$ in Freiheit gesetzten CO_2 beruht, soweit dieses nicht restlos aus der Lösung entfernt ist. Erst wenn das Karbonat sich aufgelöst hat, beginnt der eigentliche Kationenumtausch und wird die Neigung der Linie steiler. Gerade so verhielt es sich mit der Linie für die von uns untersuchte karbonathaltige Probe AA 515 (s. Abb. 1).

Zwar lässt sich nach dem HCl-Verfahren für die karbonathaltigen Böden ohne Sondermassnahmen — Bestimmen des bei der Reaktion sich bildenden CO_2 — nicht die Menge der austauschbaren Basen, sondern nur die Summe derselben und des Karbonats ermitteln, aber meistens reicht diese Angabe auch aus. Ist anzunehmen, dass der Boden Karbonat einschliesst, wie es sich verhält, wenn das pH der $CaCl_2$-Aufschlämmung annähernd 7 ist, so besteht kein Anlass, zu versuchen, eine »Bodenlinie» zu zeichnen, sondern es kann, um Karbonat und austauschbare Basen in die Lösung zu bekommen, das alte Verfahren, die Behandlung des Bodens mit 0,1 n HCl-Lösung in einem genügend weiten Ausschüttelungsverhältnis, angewandt werden (s. S. 12). Die HCl-Auszüge karbonathaltiger Böden können offenbar ziemlich viel saurer als die Auszüge saurer Böden sein, ohne dass ihr Al-Gehalt die Titration zu sehr stört.

Es scheint, dass es noch eine dritte Gruppe von Böden gibt, deren Linien in ihrem mittleren Teil eine Krümmung aufweisen. Ein derartiger ist z. B. die Probe AG 1, deren Linie in Abb. 2 zu sehen ist. Da sie aus beinahe humusfreiem schwerem Ton, Untergrund, besteht, liegt der Gedanke nahe, dass die abweichende Form der Linie darauf beruht, dass der Boden nicht genügend viele Azidoide verschiedener Stärke enthält, wie es bei den humusreicheren Böden der Fall ist.

C. Über die Anwendung des graphischen Verfahrens zur Bestimmung von Kationenumtauschkapazität und Basensättigungsgrad des Bodens

Wie aus dem Obigen hervorgeht, werden die Azidität des Bodens sowie sein Gehalt an austauschbaren Basen und austauschbarem Wasserstoff wie also auch seine Kationensorptionskapazität und sein Basensättigungsgrad am allergenauesten und leichtfasslichsten durch die vielgenannte Linie ausgedrückt, deren Abszisse die Mengen der aus dem Boden in schwache HCl-Lösung ausgetauschten Basen und der in $CaCl_2$-bzw. Ca-Azetatlösung ausgetauschten H-Ionen in mval/kg sind, erstere von der y-Achse nach links, letztere nach rechts abgelesen, und deren Ordinate pH der betreffenden Lösung, auf diesselbe zu vereinbarende (Ca + Mg) umgerechnet, angibt. In denjenigen Fällen, in denen diese Linie in einem ziemlich weiten pH-Bereich gerade ist — und derartig dürften die meisten Kulturböden bei uns in Finnland sein —, reicht für die Festlegung dieser Linie und also auch der Grössen S, T und V das Bestimmen zweier auf der betreffenden Geraden gelegenen Punkte aus.

Der eine dieser Punkte ist ohne weiteres klar: pH in 0,02 n $CaCl_2$-Aufschlämmung. Ist dieses pH hoch, sagen wir über 5,5, oder ist keine grosse

Genauigkeit notwendig, so wird dieser Punkt auf der y-Achse selbst angesetzt, andenfalls so weit von der y-Achse nach rechts, wie nach der Titration des Filtrats mit einer Base H-Ionen aus dem Boden in die Lösung eingetauscht worden sind. Wenn diese Titration ausgeführt wird, kann das Ausschütteln auch in einem weiteren Verhältnis vor sich gehen, soweit eben das erhaltene pH an seiner richtigen Stelle auf der rechten Seite der y-Achse angegeben wird. Gedenkt man nicht zu titrieren, so ist ein möglichst enges Ausschüttelungsverhältnis anzuwenden und das erhaltene pH auf der y-Achse selbst zu vermerken. Bei genaueren Untersuchungen, besonders unter Anwendung eines engen Aufschlämmungsverhältnisses, ist es begründet, die wirkliche [Ca + Mg] des Auszuges durch Titration mit Versenat zu bestimmen und den gemessenen pH-Wert gemäss dem Ergebnis zu berichtigen.

Der andere Punkt lässt sich dadurch festlegen, dass man auf die oben dargestellte Weise die Menge der in einem geeigneten Quantum HCl-Lösung passender Konzentration ausgetauschten Basen und das entsprechende Gleichgewicht-pH bestimmt, letzteres auf 0,02 n (= 20 millinorm.) [Ca+Mg] umgerechnet, was in der vorliegenden Abhandlung als pH_{20} bezeichnet worden ist.

Die »geeignete» HCl-Menge ist eine solche, die als pH_{20}-Wert um 2,3—2,6 ergibt. Macht man es sich zur Gewohnheit, stets erst pH der $CaCl_2$-Suspension des Bodens zu bestimmen, so kann man auf Grund dessen und der Bodenart leicht die »geeignete» HCl-Menge beurteilen lernen. In Laboratorien, von deren Laboranten nicht angenommen werden kann, dass sie einer derartigen Beurteilung fähig wären, dürfte es am besten sein, schematisch ein und dasselbe für die meisten Böden geeignete Rezept zu befolgen und mit besserem Erfolg mit einer anderen Säurekonzentration oder einem anderen Ausschüttelungsverhältnis solche Fälle zu wiederholen, in denen das End-pH zu stark von der Zielsetzung abweicht. Als allgemeine Regel kann gesagt werden, dass die HCl-Konzentration nicht gern über 0,05 n noch das Ausschüttelungsverhältnis weiter als 1:20 (oder 50 g/l) sein dürfte. Ausserdem mag es am vorteilhaftesten sein, nur einige wenige HCl-Konzentrationen, z. B. 0,01, 0,02 und 0,05 n, zu benutzen und das End-pH gewünschtermassen mit einem passenden Ausschüttelungsverhältnis anzusetzen.

Als orientierende Anleitung sei folgender Vorschlag dargestellt:

Angenommenes *S* mval/kg	Boden g/l	[HCl] n	Angenommenes *S* mval/kg	Boden g/l	[HCl] n
< 50	200	0,01	400	100	0,05
50	100	»	500	80	»
100	150	0,02	600	70	»
200	75	»	700	60	»
300	50	»	800	50	»

Wenn pH in der $CaCl_2$-Lösung über 6,8 ist, so ist anzunehmen, dass der Boden $CaCO_3$ enthält, wobei das Veranschlagen des geeigneten HCl-Zusatzes schwer sein kann. Und da der Karbonatgehalt, wie weiter oben bemerkt, in der Linie eine Krümmung verursachen kann, reichen ja zwei Punkte für das Zeichnen der Linie nicht aus. Auch ist zu sorgen für das Absaugen oder Wegblasen des sich entwickelnden CO_2 aus den HCl-Auszügen, deren pH über 5,0 ist.

Dagegen ist es nicht notwendig, für derartige Böden den austauschbaren Wasserstoff zu bestimmen, da man annehmen kann, dass er = null ist.

Den austauschbaren Wasserstoff braucht man auch in anderen Fällen, in denen pH in der $CaCl_2$-Aufschlämmung hoch ist, z. B. >5,5, nicht zu messen, denn er lässt sich ohne weiteres aus der Verlängerung der betreffenden Geraden ablesen, da sein Wert so klein ist, das in ihn kein grosser Fehler eingehen kann. Ist aber das genannte pH niedriger, so ist sicherheitshalber auf der Linie ein dritter Punkt zu bestimmen. Dies ist um so wichtiger, je saurer der Boden ist, denn unter den stark sauren Böden kommen, wie sich oben gezeigt hat, oft »krummlinige» Fälle vor, obschon die Bodenprobe AE 4, die uns als Beispiel gedient hat, ein ungewöhnlich krasser Fall ist. Zur Bestimmung dieses dritten Punktes wird entweder die gewöhnliche Ca-Azetatmethode (0,1 oder 1,0 n $CaAc_2$) oder die auf S. 42—45 beschriebene $CaAc_2$-$Ca(OH)_2$-Methode angewandt. In letzterem Falle ist zu berücksichtigen, was bei Besprechung der Methode über ein etwaiges Mobilisieren neuer H-Ionen oder über die Beteiligung von austauschbarem Al an der Reaktion gesagt worden ist.

D. Über die Korrelation zwischen Basensättigungsgrad und »pH des Bodens»

Viele Forscher haben eine Korrelation zwischen dem pH-Wert und dem Basensättigungsgrad $V\left(=\frac{100 \cdot S}{T}\right)$ eines Bodens (s. z. B. Manshard 1951) herauszustellen versucht, wenn auch mit weniger gutem Erfolg. Zwar hat man erkannt, dass V im Mittel um so grösser ist, je höher pH ist, aber die Streuung ist sehr gross. Eine der Ursachen dieser Streuung dürfte darin bestehen, dass pH in der Wasseraufschlämmung gemessen worden ist, so dass die pH-Werte der Böden ein für allemal nicht vergleichbar sind. Zweitens ist es auch nicht gesagt, dass die für V erhaltenen Werte fehlerlos wären, denn in die angewandten Methoden gehen viele Fehlerquellen ein.

Die beste von mir angetroffene Untersuchung über diese Frage ist die von Behrens (1930) veröffentlichte. Um S zu bestimmen, wurde das HCl-Verfahren in der auf S. 13 beschriebenen Form angewandt und zur Bestim-

mung von T—S eine Methode, bei der der Boden im Verhältnis 1:25 geschüttelt wurde in einer Lösung, die in bezug auf NaOH 0,01 n und in bezug auf H_3BO_3 0,015 mol war, wobei das End-pH etwas über 9 betrug; die im Filtrat übriggebliebene Basenmenge wurde mit Säure titriert. Zwischen den so erhaltenen V-Werten und »pH des Bodens» ergaben sich folgende Korrelationen:

$$\text{pH in Wasser} = 0{,}0520 \cdot V + 2{,}84$$
$$\text{pH in 1 n KCl} = 0{,}0641 \cdot V + 1{,}39$$

Die Streuung war jedoch auch in diesen Fällen beträchtlich.

Werden die austauschbaren Basen und der austauschbare Wasserstoff so definiert und bestimmt, wie es oben geschehen ist, nämlich auf die Weise, dass sie aus den Verlängerungen des geraden Teiles der Bodenlinie bei dem pH_{20}-Wert 2,00 bzw. 7,00 abgelesen werden, so erhält man in allen geradlinigen Fällen zwischen V und pH_{20} folgende einfache Korrelation:

$$pH_{20} = 0{,}05 \cdot V + 2{,}00 \text{ oder } V = 20 \cdot (pH_{20} - 2{,}00).$$

Also die pH_{20}-Werte 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0 usw. entsprechen den V-Werten 40, 50, 60, 70, 80 usw. %. Wenn die Linie nicht ganz gerade ist, so ist die Korrelation entsprechend schlechter. Bei »krummlinigen» Böden kann V sogar sehr viel geringer als bei Berechnung nach der obigen Gleichung sein. Z. B. bei Probe AC 1021 ist $V = 18$ % statt 38 %, und bei Probe AE 4 ist es = 14 % statt 35 %.

Wenn die oben dargestellte Erklärung für die Ursachen des Krümmens der Linie richtig ist, kann diese Krummlinigkeit eigentlich nicht als störender verdriesslicher Missstand, sondern eher als Vorteil angesehen werden. Verrät sie uns doch wenigstens qualitativ eine wichtige und wissenswerte Eigenschaft des Bodens, nämlich einen grossen Gehalt an austauschbarem Aluminium. Ihr quantitativer Wert lässt sich am bequemsten durch (kolorimetrisches) Bestimmen des Al-Gehaltes in 0,02 n $CaCl_2$-Lösungsauszug des Bodens herausstellen [1]). Damit die bei verschiedenen Böden erhaltenen Werte vergleichbar wären, hätte man sie entweder auf dasselbe pH, z. B. 4,00, umzurechnen, indem man die von mir gemachte Beobachtung (s. Tuorila 1945, S. 98—99) auswertete, dass wenigstens im pH-Bereich 3,5—4,5 die Al-Konzentration des Bodenauszuges bei konstanter $CaCl_2$-Konzentration direkt proportional seiner H-Ionenkonzentration ist, oder aber das Ergebnis wäre als Molverhältnis $\frac{[Al]}{[H^+]}$ auszudrücken. Z. B. das Molverhältnis 1,0 bedeutete, dass der Auszug bei pH 4,00 10^{-4} Mol oder 0,1 mmol oder 2,7 mg Aluminium im Liter enthält.

---

[1]) Geeignete Verfahren z. B. Millner & Kúnos (1938), verbessert Lange (1952) sowie Majumdar & Sen (1953).

In Anbetracht des Einflusses von Al auf die Pflanzen ist zu beachten, dass als unmittelbarer Wachstumsfaktor die Konzentration der Al-Ionen oder richtiger der Al-haltigen Ionen Al^{+++}, $Al(OH)^{++}$, AlO^{+}, $AlOHAn^{+}$, $AlAn_2^{+}$ usw. (wobei An ein 1wertiges Anion bedeutet) in der Bodenlösung wirkt. In welchem Verhältnis diese verschiedenen Ionen vorkommen, ist hauptsächlich vom pH der Lösung abhängig. Ihre Gesamtkonzentration [Al] wiederum beruht ausser auf dem pH der Lösung und ihrem Elektrolytgehalt gerade auf der Fähigkeit oder der Neigung des Bodens, sie in die Lösung abzugeben, mag dies nun auf dem relativen Anteil von Al an der Gesamtmenge der austauschbaren Kationen oder auf etwas anderem beruhen, und als Mass dieser Eigenschaft eignet sich meines Erachtens gerade das oben angeführte Molverhältnis $\frac{[Al]}{[H^+]}$ bei der $CaCl_2$-Konzentration 0,02 n. Zwischen den verschiedenen Böden bestehen in bezug auf dieses Verhältnis sehr grosse Unterschiede.

Pierre (1931, s. auch Pierre, Pohlman & McIlvaine 1932) hat festgestellt, dass die Al-Konzentration der Bodenlösung bei jedem beliebigen pH von dem Basensättigungsgrad V des Bodens abhängig ist. Je geringer V ist, desto stärker ist die Al-Konzentration der Bodenlösung bei gleichbleibenden sonstigen Faktoren (pH, Salzgehalt). Diese Beobachtung steht durchaus im Einklang mit der oben dargestellten Annahme einer Korrelation zwischen der Krümmung der »Bodenlinie» und dem Gehalt des Bodens an austauschbarem Al, soweit sich dieser Gehalt seinerseits mit der Al-Konzentration der Bodenlösung gleichsinnig verändert.

VI. Über die »Basenzahl» Egnérs im Lichte der graphischen Methode

In Schweden hat Egnér (1948) seine bekannte Laktatmethode vervollständigt, indem er durch Basentitration bestimmt hat, um wieviel der Boden die Titrationsazidität des Lösungsmittels, das in bezug auf Milchsäure, Ca-Laktat und $CaCl_2$ je 0,01 n ist, herabgesetzt oder gesteigert hat oder, mit anderen Worten, in welcher Menge »Basen» oder Wasserstoffionen aus dem Boden ausgetauscht worden sind. Das Resultat, die sog. »Basenzahl» (auf schwedisch »bastal»), in ersterem Falle positiv, in letzterem negativ wiedergegeben, wird in $^0/_{00}$ CaO in der Bodenprobe ausgedrückt.

Gewiss gibt die Basenzahl nicht die ganze Menge der austauschbaren Basen oder Wasserstoffionen an, aber es ist festgestellt worden, dass sie mit diesen in Korrelation steht. Nach Lundblad (1948) besteht bei den organo-

genen Böden Schwedens zwischen Basenzahl und sog. Nettokalkgehalt [1]) eine geradlinige Korrelation, deren Regressionsgleichung

$$Y = 1{,}5440 + 2{,}5148\ x$$

lautet, wobei x = Basenzahl und Y = Nettokalkgehalt als $^0/_{00}$ in der Bodenprobe. Werden Y und x in mval/kg ausgedrückt, heisst die Gleichung:

$$Y = 55 + 90x \text{ mval/kg.}$$

Obgleich der Korrelationskoeffizient r so gross wie +0,9234 ist, kann das wirkliche Y in Einzelfällen sogar beträchtlich von dem durch die Gleichung ausgedrückten Wert abweichen, der eben nur angibt, wie sich die Sache i m M i t t e l verhält. Dies ist aus der »Sternkarte» in LUNDBLADS Veröffentlichung (S. 21) deutlich zu ersehen.

Es ist interessant, den Begriff »Basenzahl» im Lichte meiner graphischen Methode eingehender zu betrachten. Zu diesem Zweck ist es am bequemsten, die von EGNÉR benutzte Einheit $^0/_{00}$ CaO in mval/kg umzurechnen. »Basenzahl» +1 bedeutet nach der Definition, dass aus dem Boden an Basen $\frac{1000}{28} = 35{,}7$ mval/kg oder, da das Ausschüttelungsverhältnis 20 g/l ist, $0{,}02 \cdot 35{,}7 = 0{,}714$ mval/l Auszug in die Lösung getauscht werden.

Theoretisch sollten aus der Basenzahl die beiden Koordinaten eines Punktes der »Bodenlinie» berechnet werden können. Ist die Basenzahl $= +b$, so macht die Abszisse des betreffenden Punktes $35{,}7 \cdot b$ mval/kg aus (von der y-Achse nach links). Das pH des Auszuges sollte $= pK' + \log \frac{10 + b \cdot 0{,}714}{10 - b \cdot 0{,}714}$ sein, wobei pK′ = Logarithmus für den inversen Wert der Dissoziationskonstante der Milchsäure = 3,85 (CLARK 1928, S. 678). Da die [Ca] des Auszuges $\approx 20 + b \cdot 0{,}714$ mval/l ist, so ist pH_{20} oder die Ordinate des Punktes $= pH + \frac{1}{2} \log(20 + b \cdot 0{,}714) - 0{,}65$.

Um zu untersuchen, wie sich die so gewonnenen Punkte zu den durch meine graphische Methode erarbeiteten Linien verhalten, bestimmte ich die Basenzahl für zehn Bodenproben, von denen die meisten zu den oben als Mannequins meiner Methode benutzten gehörten. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 9.

Wie aus der Tabelle zu ersehen, ist das gemessene pH des Auszuges in den meisten Fällen innerhalb der Grenzen der Messgenauigkeit dasselbe wie das aus der Gleichung $pH = 3{,}85 + \log \frac{[\text{Laktat}]}{[\text{Milchsäure}]}$ erhaltene. Versucht

[1]) »Nettokalkgehalt» = in 12 %iger Salzsäure löslichem CaO minus Gesamt-Schwefelgehalt. (Wegen der Molekulargewichte der betr. Stoffe ist die erhaltene SO_4-Menge mit 0,7 zu multiplizieren.) Der »Nettokalkgehalt» ist annähernd dasselbe wie der Gehalt an austauschbaren »Basen».

Tabelle 9. Die Koordinaten der »Basenzahlen» im Koordinatensystem der die Ergebnisse der HCl-Methode darstellenden Linien. Der Boden 2 Stunden in Laktatpuffer im Verhältnis 1:50 geschüttelt

Bodenprobe	Titrationsazidität mval/l	An Basen ausgetauscht		Basenzahl	pH des Auszuges		[Ca] mval/l	ΔpH	pH_{20}
		mval/l	mval/kg		gemessen	berechnet			
AE 4 ..	11,1	—1,1	—55	—1,5	3,75	3,75	18,9	—0,01	3,74
AE 248 ..	8,3	1,7	85	2,4	3,97	4,00	21,7	+0,02	3,99
AE 249 ..	9,4	0,6	30	0,8	3,90	3,90	20,6	+0,01	3,91
AE 250 ..	9,3	0,7	35	1,0	3,88	3,91	20,7	+0,01	3,89
AE 252 ..	9,6	0,4	20	0,6	3,80	3,89	20,4	+0,00	3,80
AE 589 ..	10,0	0,0	0	0,0	3,93	3,85	20,0	0,00	3,93
AE 590 ..	7,1	2,9	145	4,1	4,14	4,11	22,9	+0,03	4,17
Z 959 ..	6,8	3,2	160	4,5	4,10	4,14	23,2	+0,03	4,13
AA 515 ..	5,1	4,9	245	6,9	4,28	4,32	24,9	+0,05	4,33
AA 614 ..	7,4	2,6	130	3,6	4,03	4,07	22,6	+0,03	4,06

man aber die Punkte, deren Abszisse die aus der Basenzahl berechnete Menge der austauschbaren Basen und deren Ordinate pH_{20} des Auszuges ist, im Koordinatensystem der Bodenlinien unterzubringen, so ist zu erkennen, dass sie alle mehr oder weniger (ca. 20—40 mval/kg, die Punkte der Bröckeltonproben AE 4 und AE 589 55 bzw. 65 mval/kg) rechts der Linie ihren Platz finden. Eigentlich war das auch zu erwarten. Enthält doch der Laktatpuffer schon an sich an Ca-Ionen ganze 20 mval/l, und diese wirken hemmend auf die H-Ionen, deren Konzentration nur etwa 0,1 mval/l ausmacht, ein in ihrer Fähigkeit, Basen in die Lösung zu tauschen. Gerade aus diesem Grunde hatte man auch bei der HCl-Methode zu verzichten auf den Gedankten, der Extraktionslösung $CaCl_2$ zur Verringerung der Korrektion von pH zuzusetzen, wie weiter oben (S. 26) berichtet worden ist.

Werden die erhaltenen Basenzahlen in die oben (S. 57) dargestellte Gleichung LUNDBLADS eingesetzt und die so erhaltenen Y-Werte in mval/kg umgerechnet, so ist zu erkennen, dass diese in den meisten Fällen verhältnismässig schlecht mit den richtigen *S*-Werten übereinstimmen, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung zu ersehen, in der die aus der Basenzahl berechneten und die direkt bestimmten *S*-Werte nebeneinander aufgeführt sind:

Probe	*S* mval/kg			Probe	*S* mval/kg		
AA 515	675	statt	430	AE 250	145	statt	147
AE 4	—80	»	36	AE 252	109	»	64
AE 248	270	»	404	AE 589	55	»	179
AE 249	127	»	195	AE 590	424	»	800

Dies ist einfach zu erklären.

Selbst wenn in den Milchsäureauszügen eine ähnliche Korrelation zwischen den austauschbaren Basen und pH_{20} des Auszuges wie in den HCl-Auszügen bestände, liesse sich nach der Milchsäuremethode ebensowenig wie nach der HCl-Methode auf Grund nur e i n e s Punktes eine Linie zeichnen, aus der dann der *S*-Wert abzulesen wäre, vielmehr bedarf man noch eines anderen Anhaltspunktes. Bei der HCl-Methode dient als solcher das pH der 0,02 n $CaCl_2$-Aufschlämmung, das keineswegs bei allen Böden gleich ist. Gerade darauf, dass diejenigen geraden(?) Linien, die durch den für die Basenzahl angesetzten Punkt verlaufen und aus denen der richtige *S*-Wert abzulesen wäre, einander nicht in demselben Punkt schneiden, beruht offenbar die oben angeführte oft schlechte Übereinstimmung des wirklichen *S*-Wertes mit dem aus der LUNDBLADschen Gleichung berechneten.

Das Bestimmen der Basenzahl hat gewiss seine Berechtigung mit der Begründung, dass sich mit einer kleinen zusätzlichen Arbeit, der blossen Titration des Auszuges, zum mindesten eine annähernde Auffassung von dem Gehalt des Bodens an austauschbaren Basen gewinnen lässt, aber ein ideales Lösungsmittel für diesen Zweck ist der Laktatpuffer meines Erachtens keineswegs.

VII. Über die Bestimmung der Azidität des Bodens

Das oben beschriebene graphische Verfahren vermittelt uns von dem Gehalt des Bodens an austauschbaren Basen und austauschbarem Wasserstoff sowie von seinem Basensättigungsgrad eine weit anschaulichere Auffassung als jede der früheren Methoden. Darüber hinaus gewinnt man durch diese Methode gleichsam als Nebenprodukt von der Azidität des Bodens eine richtigere Kenntnis, als die meisten bisherigen Methoden zu geben vermocht haben.

Bevor sich die Verfahren elektrometrischer pH-Bestimmung so weit entwickelt hatten, dass man sie auf Bodenuntersuchungen anzuwenden begann, war die kolorimetrische Messungsweise das einzige Mittel, Kenntnis von dem Aziditätsgrad des Bodens zu erlangen. Um die dabei benötigten klaren Auszüge zu erhalten, wurden als Ausschüttelungsflüssigkeit Salzlösungen benutzt, besonders 1 n KCl-Lösung, wie u. a. bei der einst vielbenutzten Methode HASENBÄUMERS (1920). Dieselbe Extraktionslösung wurde auch bei der von DAIKUHARA (1914) erarbeiteten titrimetrischen Bestimmung der sog. Austauschazidität des Bodens angewandt.

Als die elektrometrische pH-Bestimmungsweise in den 1920er Jahren allgemein wurde, benutzte man als Aufschlämmungsflüssigkeit für den Boden anfangs Wasser; als man aber erkannte, dass die Werte des »Wasser-pH»

bei an gleicher Stelle zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben beträchtlich wechseln konnten, während dagegen die in KCl-Lösung gemessenen pH-Werte viel konstanter waren und ausserdem oft eine richtigere Vorstellung davon vermittelten, wie sich ein Boden hinsichtlich seiner Reaktion für Pflanzen eignet, ging man in manchen Laboratorien dazu über, bei der Bestimmung von pH des Bodens neben Wasser oder an seiner Statt 1 n KCl-Lösung zu verwenden. Auch heute noch ist dieses Verfahren wenigstens in Deutschland und Dänemark gebräuchlich.

Bei uns in Finnland sind die pH-Bestimmungen für den Boden mit einigen wenigen Ausnahmen nur an Wasseraufschlämmungen angestellt worden. Dies liegt nicht daran, dass man sich nicht über die Schwächen des »Wasser-pH» im klaren gewesen wäre. Hier eben wurde ja zuerst nachgewiesen, dass die hauptsächliche Ursache der Unbeständigkeit im pH der Wasseraufschlämmungen des Bodens die im Elektrolytgehalt der betreffenden Lösungen eintretenden Veränderungen waren, auch wurden hier die zwischen diesen und pH bestehenden Gesetzmässigkeiten herausgestellt (Teräsvuori 1930). In dieser Arbeit (S. 178) wird denn auch zur Anwendung bei den pH-Bestimmungen des Bodens als Aufschlämmungsflüssigkeit verdünnte, »z. B. 0,01-norm.» $CaCl_2$-Lösung empfohlen. Aus irgendeinem Grunde hat jedoch diese Empfehlung vorläufig noch zu keinen praktischen Ergebnissen geführt, aber glücklicherweise hat sich die Benutzung 1 n KCl-Lösung in Finnland ebensowenig durchgesetzt.

Erst in den letzten Jahren hat man in einigen anderen Ländern die Überlegenheit von $CaCl_2$-Lösung bei den betreffenden Untersuchungen zu erkennen begonnen. So empfehlen in Russland Karpinskij & Golubeva (1955), statt 1 n KCl 0,01 n $CaCl_2$-Lösung anzuwenden, mit der — ganz richtigen — Begründung, dass bei Benutzung von KCl-Lösung die Azidität der festen Phase stark abnimmt, besonders wenn die »Austauschazidität» des Bodens gross ist.

An der bekannten englischen Versuchsstation Rothamsted hat man bei Routinenarbeiten eine zweimal so starke, 0,02 n (oder 0,01 molare) $CaCl_2$-Lösung in Gebrauch genommen (Schofield & Taylor 1955). Die Ursache dessen, dass man eine noch stärkere Lösung nicht gewählt hat, ist die gewesen, dass man das sog. »Kalkpotential» des Bodens hat berechnen wollen, und dafür muss man die Aktivität der Ca- und Mg-Ionen der Lösung berechnen können, was bei stärkeren Lösungen nicht ebenso leicht angängig ist. Da die betreffende Methode sehr beachtenswert ist und da vielleicht Anlass besteht, sie zu gewissen Teilen auch in Finnland bei der Bestimmung der Azidität des Bodens anzuwenden, sei sie hier des näheren beschrieben.

Die Methode gründet sich auf die Feststellung, dass im Bodenauszug, wie aus der auf S. 21 dargestellten Gleichung ersichtlich, das Verhältnis

$\frac{(H^+)_L}{\sqrt{(Ca^{++})_L}}$ so lange konstant ist, wie das entsprechende Verhältnis in der festen Phase — $\frac{(H^+)_B}{\sqrt{(Ca^{++})_B}}$ — unverändert bleibt. Dasselbe kann man auch von dem Verhältnis $\frac{(H^+)_L}{\sqrt{(Ca^{++} + Mg^{++})_L}}$ sagen. Werden statt der Aktivitäten die Logarithmen ihrer inversen Werte benutzt und schreibt man: $p(Ca + Mg)_L = -\log(Ca^{++} + Mg^{++})_L$ usw., so ergibt sich, dass bei einer Bodensuspension in verdünnter $CaCl_2$-Lösung pH — ½ $p(Ca + Mg)_L$ konstant ist. Diese Grösse, die von Schofield als »Kalkpotential» bezeichnet wird und die also für jeden Boden kennzeichnend ist, wird folgendermassen bestimmt:

Man schüttelt den Boden 15 min aus, in 0,02 n $CaCl_2$-Lösung, in einem ziemlich engen Verhältnis, z. B. 1:2, misst pH der Suspension, filtriert oder zentrifugiert und bestimmt [Ca + Mg] des Auszuges durch Titration mit Versenat. Durch Multiplizieren dieser Konzentration mit dem betreffenden Aktivitätskoeffizienten ergibt sich der Wert von $(Ca + Mg)_L$. Steigt die Konzentration der 2wertigen Ionen nicht sehr über 0,01 mol/l, so lässt sich zur Berechnung ihres Aktivitätskoeffizienten nach Schofield die schon früher (S. 24) erwähnte vereinfachte Debye-Hückelsche Gleichung

$$-\log f = \frac{2{,}0\sqrt{I}}{1 + 1{,}5\sqrt{I}}$$

anwenden, in der f der Aktivitätskoeffizient des 2wertigen Ions und I die ionale Konzentration der Lösung $= \frac{1}{2}\Sigma cz^2$ ist. Wenn man der Einfachheit halber annimmt, dass alle Anionen der Lösung 1wertig seien und dass sie keine anderen Kationen als Ca^{++} und Mg^{++} enthalte, und vermerkt: $[Ca + Mg] = c$ mol/l, so ist $I = \frac{1}{2}(c \cdot 2^2 + 2c \cdot 1^2) = 3c$.

Erhält man also bei einem Boden als Ergebnis, dass [Ca + Mg] des Auszuges z. B. 0,010 mol/l ist, so ist I = 0,03 und $-\log f = \frac{2 \cdot \sqrt{0{,}03}}{1 + 1{,}5\sqrt{0{,}03}} =$ 0,275. Der Aktivitätskoeffizient f selbst ist also = 0,532, aber wir brauchen es nicht, da es bequemer ist, mit Logarithmen zu operieren. Doch ist es gut, sich zu merken, dass schon in einer so verdünnten wie 0,01 molaren Lösung die Aktivität des Ca-Ions nur etwa die Hälfte seiner Konzentration ausmacht. Wäre in unserem Beispielfall pH des Auszuges z. B. 4,20, so wäre das »Kalkpotential» des Bodens = 4,20 — ½(0,28 + 2,00) = 3,06. Diese Zahl erhält man bei dem betreffenden Boden als Ergebnis, einerlei welche $CaCl_2$-Lösung oder welches Ausschüttelungsverhältnis angewandt wird innerhalb der Grenzen, in denen die Aktivität berechnet werden kann und in denen die Verhältnisse zwischen den Aktivitäten der austauschbaren Kationen des Bodens selbst einigermassen konstant bleiben.

Die Verdienste dieser Methode sind offensichtlich. Durch sie lässt sich eine Grösse bestimmen, die wirklich den Intensitätsgrad der Azidität des Bodens angibt. Eine so schwache wie 0,02 n $CaCl_2$-Lösung wirkt, besonders bei Anwendung eines engen Ausschüttelungsverhältnisses, noch nicht sehr kalkend auf den Boden ein, ebensowenig verursacht sie in nennenswertem Masse sonstige Veränderungen in den gegenseitigen Verhältnissen der austauschbaren Ionen des Bodens. (Noch geringer blieben diese Veränderungen, wenn ein Teil, z. B. 20 % vom Ca der Ausschüttelungslösung durch Mg ersetzt würden.) Da [Ca + Mg] des Auszuges leicht durch Titration genau zu messen sowie die Aktivität (Ca + Mg) genau zu berechnen ist und die pH-Messung uns die Aktivität der H-Ionen in der betreffenden Gleichgewichtslösung gibt, lässt sich also das Verhältnis $\frac{(H)}{\sqrt{(Ca + Mg)}}$ bei dieser Lösung genau bestimmen. Dieses Verhältnis ist, wie gesagt, gleich gross wie das entsprechende Verhältnis an den kationensorbierenden Flächen des mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Bodens und, da sich diese Verhältnisse bei der $CaCl_2$-Behandlung nicht nennenswert verändert haben, ungefähr dasselbe wie das entsprechende Verhältnis bei unbehandeltem Boden.

Ganz anders verhält es sich mit den KCl-Lösungsaufschlämmungen, wie weiter unten nachzuweisen sein wird.

Doch eignet sich der Logarithmus des inversen Wertes des obengenannten Verhältnisses, pH — ½ p(Ca + Mg) oder das »Kalkpotential», meines Erachtens z. B. nicht für eine Anwendung bei der Beratung, denn es ist schwer, nach ihm eine deutliche Vorstellung von der Azidität des Bodens zu gewinnen. Da das »Kalkpotential» von dem (Ca + Mg)-Wert unabhängig ist, bedeutet es eigentlich auch das pH, das der Bodenauszug hätte, wenn sein p(Ca + Mg) = 0 wäre oder (Ca + Mg) = 1 mol/l, was Hunderte von Malen so gross wie bei den Wasserauszügen des Bodens ist. Wenn man darüber übereinkommen könnte, einem wie grossen (Ca + Mg)-Wert pH zu entsprechen hätte, um berechtigt zu sein, als »pH des Bodens» bezeichnet werden zu können, liesse sich berechnen, welche Zahl dem Wert des »Kalkpotentials» hinzuzuzählen wäre, damit man dieses »pH des Bodens» erhielte. Wenn die Zahl 1,50 hinzugezählt wird, erhält man das pH, das der Bodenauszug hat, wenn sein (Ca + Mg) = 0,001 mol/l oder [Ca + Mg] ≈ 2,6 mval/l ist. Addiert man 1,60, so ergibt sich ein pH, das ungefähr einem [Ca + Mg]-Wert von 1,55 mval/l entspricht. Die so erhaltenen Werte sind für den Boden ebenso kennzeichnend wie das Kalkpotential selbst.

Ebensowenig sind die bei meiner graphischen Methode in 0,02 n $CaCl_2$-Lösung gemessenen pH-Werte an sich den Landwirten vorzulegen. Wenn man will, kann man auch dann (Ca + Mg) des Auszuges bestimmen und

das Kalkpotential berechnen sowie zu ihm 1,50 oder irgendeine andere zu vereinbarende Zahl hinzuzählen. Dabei ist es richtiger, statt des gemessenen pH das durch den Schnittpunkt von Bodenlinie und y-Achse vertretene pH zu benutzen, weil dadurch der das $(H^+)_B$ herabsetzende Einfluss des Ca-ionenbedingten Austausches von H-Ionen berichtigt wird. Mit geringerer Mühe erhält man jedoch in der Praxis ein durchaus hinreichend richtiges Ergebnis, indem man den gewonnenen pH_{20}-Wert um eine solche zu vereinbarende Zahl erhöht, dass man zu dem bei der Wasseraufschlämmung zu erhaltenden pH-Stand gelangt. Die Elektrolytkonzentration der für die finnischen Kulturböden im Volumverhältnis 1:2,5 erhaltenen Wasseraufschlämmungen ist nach unseren Untersuchungen im Mittel etwas unter 2 mval/l. Nach der oben benutzten Berechnungsweise entsprächen die um 0,40 bzw. 0,45 erhöhten pH_{20}-Werte [Ca + Mg]-Werten von etwa 2,1 bzw. 1,6 mval/l.

Der Sicherheit halber sei hier nochmals bemerkt, dass pH_{20} nicht das pH bedeutet, das der Bodenauszug bei (Ca + Mg) = 20 mval/l hätte, sondern das pH, das er bei [Ca + Mg] = 20 mval/l hätte. Dann ist eben, wie oben berechnet, (Ca + Mg) = 0,532 · 20 = 10,64 mval/l.

Bei uns in Finnland wie auch in vielen anderen Ländern sind die im Boden enthaltenen austauschbaren Metallkationen zu einem weit überwiegenden Teil Ca-Ionen, während die Mg-Ionen an zweiter Stelle stehen. Daraus folgt, dass die einzige Salzlösung, die unter den austauschbaren Kationen des Bodens keine nennenswerten Veränderungen hervorruft, wenn der Boden damit behandelt wird, eine verdünnte Ca-Salzlösung irgendeiner starken Säure, entweder rein oder etwas mit Mg-Salz gewürzt, ist. (Dieselbe Bedingung erfüllt auch eine stärkere Salzlösung, wenn sie alle austauschbaren Kationen in dem richtigen Verhältnis umfasst, das bei den verschiedenen Böden beträchtlich wechseln kann.)

Wieviel 0,1 und 1,0 n KCl-Lösung die Zusammensetzung des austauschbaren Kationenbestandes verändern kann, lässt sich durch Bestimmen des [Ca + Mg] der betreffenden Bodenauszüge mittels Versenattitration wenigstens annähernd bestimmen. Die im Auszug enthaltene Gesamtmenge an Ca und Mg ist annähernd dieselbe wie die aus der Lösung in den austauschbaren Ionenbestand des Bodens eingetauschte K-Menge. Kennt man ferner die Gesamtmenge (= *S*) der austauschbaren Basen und die Menge des austauschbaren K in unbehandeltem Boden, so kann berechnet werden, in welchem Masse die letztere sich bei der Behandlung verändert.

Eine derartige Untersuchung habe ich mit 12 verschiedenen Bodenproben angestellt. Als Werte des austauschbaren Ca, Mg, K und Na wurden die Mengen, die sich in 0,05 n HCl-Lösung im Extraktionsverhältnis 1:20 auflösten, und als *S*-Wert ihre Summe angesehen. Als Resultat ergab sich, dass Behandlung mit KCl-Lösung den Gehalt des Bodens an austauschbarem K auf ein Vielfaches steigert. Während er bei unbehandeltem Boden

nur 1,6—6,1 (im Mittel 3,32) % vom *S*-Wert ausmachte, betrug er nach Behandlung in 0,1 n KCl-Lösung (bei einem Volumverhältnis von 1:2,5) 28,1—51,4 (im Mittel 42,7) % und nach Behandlung in 1,0 n KCl-Lösung 63,0—92,2 (im Mittel 78,1) % vom *S*. Die Behandlung in KCl-Lösung bewirkt also im Kationenbestand des Bodens eine gründliche Umwälzung.

Auch in der K-Konzentration der Auslaugungslösung ist dies zu spüren. Bei Anwendung 0,1 n KCl-Lösung war der K-Gehalt des Auszuges bei den untersuchten Sandböden 0,087—0,089 n und bei den übrigen Böden 0,060—0,074 n. Die Konzentration 1 n KCl-Lösung verringerte sich durch den Einfluss des Bodens natürlich absolut noch mehr, wenn auch relativ weniger.

Schon diese Verschiedenheit der Endkonzentration des austauschenden Kations in den Auszügen der verschiedenen Böden vermindert die Vergleichbarkeit der erhaltenen pH-Werte, aber viel mehr noch geschieht dies durch das starke und in den verschiedenen Fällen verschieden starke Denaturieren des Kationenbestandes des Bodens selber, denn die dabei erhaltenen pH-Werte lassen sich durch keinerlei mathematische Berichtigungen auf einen Ausdruck für die Azidität des ursprünglichen, unbehandelten Bodens bringen. Denn nicht allein tauscht eine so starke wie 1 n KCl-Lösung aus dem Boden in reichlichem Masse H-Ionen in die Lösung ein, so dass die Azidität der festen Phase bedeutend herabgsetzt wird, sondern diese selbe Verringerung wird auch dadurch bewirkt, dass ein grosser Teil auch der Ca- und Mg-Ionen durch K ersetzt wird.

Bekanntlich ist die Fähigkeit der verschiedenen Basen (des Ca-, Mg-, K- und Na-Hydroxyds), das »pH des Bodens» zu steigern, verschieden gross (s. z. B. Teräsvuori 1930, S. 60—66). Dass z. B. KOH pH mehr erhöht als eine äquivalente Menge $Ca(OH)_2$, lässt sich dadurch erklären, dass die K-Salze (Saloide) der im Boden enthaltenen Azidoide stärker dissoziiert als die entsprechenden Ca-Salze sind, so dass die Aktivität der Azidoidanionen — $(R^-)_B$ — in der Gleichung $(H^+)_B(R^-)_B = k(HR)_B$ im K-Falle grösser und die Aktivität der H-Ionen an der Oberfläche der Azidoidteilchen — $(H^+)_B$ — entsprechend kleiner als im Ca-Falle ist. Dasselbe trifft auch dann zu, wenn der Unterschied im Kationenbestand des Bodens durch KCl- und $CaCl_2$-Behandlung zustande gekommen ist.

Der oben angeführte Unterschied in der Wirkung der verschiedenen Kationen kann bei den verschiedenen Bodenproben sehr verschieden sein. Dies zeigt z. B. ein Versuch, dessen Ergebnisse in Tabelle 10 zu sehen sind. Bei dem Versuch wurden vier Böden 1 Stunde in zwei verschiedenen Verhältnissen in drei verschiedenen Salzlösungen geschüttelt und am folgenden Tage pH der Aufschlämmungen gemessen.

Unter den Ergebnissen fällt besonders in die Augen, dass bei den zwei ersten Böden 0,1 n $CaCl_2$ pH viel mehr herabsetzt als gleich starkes KCl, ja, bei weitem Ausschüttelungsverhältnis sogar mehr als 1 n KCl, während

Tabelle 10. Der Unterschied in der Grösse des das »pH des Bodens» vermindernden Wirkung der Ca- und K-Ionen bei verschiedenen Bodenarten

Probe	Bodenart	Volumgewicht	Humus % der Trockensubstanz	*S*	*T—S*	Boden g/l	1 pH wenn als Aufschlämmungslösung war: 0,1 n $CaCl_2$	2 0,1 n KCl	3 1,0 n KCl	Differenz 1—2	Differenz 1—3
				mval/kg							
AE 590	Seggentorf ..	0,40	85,0	800	800	25	4,37	4,82	4,51	—0,45	—0,14
»	» ..					200	4,37	4,61	4,32	—0,24	+0,05
AE 252	Sand	1,52	3,3	64	33	75	5,31	5,80	5,37	—0,49	—0,06
»	»					600	5,20	5,52	5,20	—0,32	0,00
AE 249	Anmooriger Lehm	0,96	21,6	200	180	50	4,46	4,79	4,40	—0,33	+0,06
»						400	4,40	4,50	4,20	—0,10	+0,20
AG 1	Schwerer Ton, Untergrund	1,30	1,4	180	25	62,5	6,28	6,25	5,76	+0,03	+0,52
»						500	6,12	6,02	5,55	+0,10	+0.57

dagegen bei Probe AG 1 durch KCl pH deutlich mehr als durch $CaCl_2$ sinkt. Der wesentlichste Unterschied zwischen diesen Böden besteht darin, dass die Probe AG 1 beinahe humusfreier Ton ist, dessen Azidoide also anorganisch sind, während wiederum die Proben AE 252 und AE 590, obgleich sie im übrigen von ganz verschiedenen Bodenarten sind, den fehlenden Tongehalt und also wahrscheinlich auch das gemeinsam haben, dass die Azidoide hauptsächlich organisch sind. Die Ergebnisse der Probe AE 249, die sowohl Ton als auch Humus enthält, liegen zwischen den obigen Extremen.

Aus Tabelle 10 ist ausserdem zu entnehmen, dass das pH der $CaCl_2$-Aufschlämmungen bei allen vier Böden deutlich weniger als das pH der KCl-Aufschlämmungen von dem Ausschüttelungsverhältnis abhängig ist. Der Unterschied zwischen den bei einem weiteren und den bei einem engeren Verhältnis erhaltenen pH-Werten beträgt in den $CaCl_2$-Fällen im Mittel 0,08, aber in dem KCl-Fall 0,25 bzw. 0,19. Dies liegt natürlich daran, dass bei sich erweiterndem Verhältnis der Boden viel mehr K-Ionen aus der KCl-Lösung als Ca-Ionen aus der $CaCl_2$-Lösung adsorbiert, da erstere im Boden mehr Austauschbares als letztere vorfinden. In den $CaCl_2$-Fällen gründet sich die pH-steigernde Wirkung des Erweiterns des Ausschüttelungsverhältnisses lediglich auf die — zwar geringe — Zunahme des Austausches von H-Ionen und die daraus folgende Verringerung von $(H^+)_B$, aber in den KCl-Fällen gründet sie sich hauptsächlich auf die durch den Eintausch von K-Ionen verursachte Zunahme in der Aktivität der Azidoidanionen und die darauf beruhende Verringerung von $(H^+)_B$. Daraus folgt, dass der Einfluss des Erweiterns des Extraktionsverhältnisses in den $CaCl_2$-Fällen um so kleiner sein sollte, je grösser der *T*-Wert des Bodens ist oder

also je flacher die »Bodenlinie» ausfällt, aber in den KCl-Fällen ein derartiger Einfluss des T-Wertes sehr gering sein müsste. Gerade so verhält es sich denn auch.

Die Ursache dessen, dass KCl trotz allem oben Gesagten dennoch in manchem Fall »pH des Bodens» annähernd um ebenso viel herabsetzt wie gleich konzentriertes $CaCl_2$, liegt darin, dass in Gleichung (1) die Grössen $(K^+)_L$ und $(K^+)_B$ in der ersten Potenz und nicht als Quadratwurzel auftreten, wie $(Ca^{++})_L$ und $(Ca^{++})_B$.

Die oben dargestellte Annahme, dass die Verschiedenheit des pH-vermindernden Einflusses von $CaCl_2$ und KCl auf der Verschiedenheit der Beschaffenheit der Azidoide in den verschiedenen Böden beruhe, wird stark gestützt durch die Beobachtung SCHACHTSCHABELS (1940, S. 244 und 258), dass Huminsäure beim Durchwaschen mit einer Mischlösung, die Ca-Ionen und ein 1wertiges Kation in äquivalenten Mengen enthält, Ca-Ionen viel reichlicher als z. B. K- oder NH_4-Ionen adsorbiert, während die Glimmer dagegen eine stark selektive Sorption für K- und NH_4-Ionen zeigen. Z. B. aus einer neutralen Mischlösung von Ca- und NH_4-Azetat, die sowohl für Ca als auch für NH_4 0,05 n war, wurden adsorbiert:

Kolloid	Sorption in mval/kg			Sorption in % von Ca + NH_4	
	Ca + NH_4	Ca	NH_4	Ca	NH_4
Muskovit	226	14	212	6	94
Biotit	195	10	185	5	95
Huminsäure	2312	2120	192	92	8

Aus dem Obigen dürfte klar genug hervorgegangen sein, dass es sich mit keinerlei Vernunftgründen rechtfertigen lässt, bei uns in Finnland 1 n KCl-Lösung als Aufschlämmungslösung bei Bestimmung von »pH des Bodens» in Gebrauch zu nehmen. Als Empfehlung reicht es nicht aus, dass diese Methode auch in Deutschland und Dänemark angewandt wird, vielmehr sollte dies ein warnendes Beispiel dafür sein, wie schwer es ist, selbst ein als schlecht erkanntes Verfahren aufzugeben, wenn es schon lange angewandt worden ist. Da es jetzt leicht ist, durch Versenattitration die Konzentration einer $CaCl_2$-Lösung genau zu bestimmen, bereitet es keine nennenswerten Schwierigkeiten mehr, Grundlösungen dieses Salzes bekannter Konzentration herzustellen.

Da die bei 0,02 n $CaCl_2$-Aufschlämmung gemessenen pH-Werte nicht als solche, sondern um eine bestimmte, zu vereinbarende Menge, z. B. 0,40, erhöht den Landwirten mitgeteilt werden, braucht eine Veränderung der pH-Bestimmungsmethode in der Beratung in dieser Hinsicht keine Wandlung hervorzurufen. Möchte man aus irgendeinem Grunde pH in Wasseraufschlämmung messen, so ist unbedingt auch das elektrische Leitvermögen

der Lösung zu bestimmen, aus dem sich ihre Elektrolytkonzentration wenigstens annähernd berechnen lässt. Ohne diese zu kennen, kann nämlich auf Grund der Veränderungen, die durch irgendeine Massnahme, wie Ändern der Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens, Düngen usw., oder durch im Boden selber mit der Zeit vor sich gehende Prozesse in den pH-Werten der Wasseraufschlämmungen des Bodens verursacht worden sind, nichts darüber geschlossen werden, ob sich auch die Azidität des Bodens und in welcher Richtung verändert hat.

VIII. Über das Bestimmen des Kalkungsbedarfes des Bodens

Zweck der Kalkung des Bodens ist hauptsächlich das Beheben seiner übermässigen Azidität. Um die dafür benötigte Kalkmenge zu bestimmen, sind mancherlei Methoden angewandt worden, unter denen die meisten darauf abgesehen sind, herauszustellen, eine wie grosse Kalkmenge erforderlich ist, das »pH des Bodens» — in Wasser- oder Salzlösungssuspension gemessen — auf einen bestimmten Wert zu steigern.

Bei uns un Finnland hat man schon seit zwei Jahrzehnten zur Bestimmung des Kalkungsbedarfes eine Methode (Tuorila & Tainio & Teräsvuori 1939) angewandt, die sich hauptsächlich auf das Bestimmen des austauschbaren Kalkes des Bodens gründet. Die Ergebnisse der in Finnland ausgeführten Kalkungsversuche schienen nämlich zu erweisen, dass sich für das Ausdrücken des Kalkungsbedarfes der Gehalt des Bodens an austauschbarem Kalk besser eignet als »pH des Bodens», der eine viel labilere Eigenschaft als ebendieser Gehalt ist und oft von Jahr zu Jahr, ja sogar im Verlaufe eines und desselben Sommers beträchtlich wechselt. Man war der Ansicht, auf Grund der Versuchsergebnisse das Kalken des Bodens mit einer solchen Kalkmenge empfehlen zu können, die den Gehalt des Bodens an austauschbarem Kalk je ha in einer 20 cm dicken Krumenschicht auf 12 000 kg (als $CaCO_3$ gerechnet) erhöht. Stark saure Böden ($pH_{H_2O} \leq 5{,}25$) bedürfen nach dem Beobachtungen jedoch meistens einer Kalkung, auch wenn sie schon diese erforderte Kalkmenge enthielten.

Diese Anweisung sollte zunächst als eine Art approximative allgemeine Richtschnur gelten. Wie aus dem Vorwort der obengenannten Veröffentlichung hervorgeht, sollten in ihrem zweiten Teil u. a. »die Wirkungsweise der Kalkung, das Bestimmen des Kalkungsbedarfes und andere mit der Kalkung verbundene praktisch wie auch theoretisch wichtige Fragen» ausführlicher dargelegt werden. Hauptsächlich infolge des Krieges ist dieser zweite Teil jedoch nicht geschrieben worden, aber einen Teil des dafür vorgesehenen Materials hat Tuorila (1945) veröffentlicht. Aus der von ihm dargestellten Tabelle 8 (S. 94) geht hervor, dass, je höher das pH ist, relativ

um so mehr Fälle vorkommen, in denen die Kalkung den Ertrag nicht steigert, auch wenn an austauschbarem Kalk weniger als 12 000 kg/ha vorhanden sind.

Dies wiese darauf hin, dass für einige Böden ein niedrigerer optimaler Kalkgehalt als die genannten 12 000 kg/ha anzusetzen wäre. Theoretisch ist zu erwarten, dass derartig die Böden mit geringer Sorptionskapazität wären. Eine nähere Betrachtung des Versuchsbodenmaterials unseres »Kalkungswerkes» (Tuorila & Tainio & Teräsvuori 1939) liess denn auch erkennen, dass bei denjenigen Bodenartengruppen, von denen man weiss, dass bei ihnen die Kationensorptionskapazität im allgemeinen gering ist, auch an austauschbarem Kalk nur in ziemlich wenigen Fällen eine reichliche Menge, z. B. über 8 000 kg/ha, vorkam, so dass bei diesen Böden — es sind im allgemeinen ton- und humusarme Böden — die Frage, nach einer wie grossen Menge austauschbaren Kalkes im Boden durch die Kalkung zu streben wäre, noch offen bleiben muss und durch weitere Untersuchungen zu erhellen ist.

Schon heutzutage wird aber bei uns in der Kalkungsberatung auf Grund der Bodenanalyse die unterschiedliche Sorptionskapazität der verschiedenen Bodenarten gewissermassen berücksichtigt, indem man z. B. bei groben Mineralböden einen kleineren Gehalt an austauschbarem Kalk als bei Tonböden für ausreichend hält. Da wir jetzt bequeme Methoden zur Bestimmung des Gehaltes an austauschbaren Basen (S), der Sorptionskapazität (T) und des Basensättigungsgrades (V) des Bodens zur Verfügung haben, ist es leichter als bisher zu untersuchen, ob und wie diese Grössen bei Bestimmen des Kalkungsbedarfes benutzt werden können.

Die Kalkung beeinflusst stets viele Wachstumsfaktoren, die einen unmittelbar, die anderen mittelbar. Ein Teil der zu beiden Gruppen gehörenden Wirkungen gründet sich darauf, dass die Kalkung die Azidität des Bodens herabsetzt, so dass auch das pH der Bodenlösung sowohl für das Pflanzenwachstum als auch für die Mikrobentätigkeit wahrscheinlich günstiger wird. Ein anderer Teil der Kalkungswirkungen beruht auf der Zunahme des Ca-Gehaltes der Bodenlösung, wenigstens im Vergleich mit den übrigen Kationen. Es ist klar, dass bei der Methode, durch die man den Kalkbedarf des Bodens herauszustellen sucht, diese beiden Wirkungsweisen der Kalkung zu berücksichtigen sind.

Es ist leicht zu bestimmen, eine wie grosse Kalkmenge erforderlich ist, um die Azidität des Bodens so zu vermindern, dass sie einem bestimmten pH_{20}-Wert entspricht. Dies eben lässt sich direkt aus der »Bodenlinie» ablesen. Welches aber dieses angestrebte pH_{20} ist, ist von mancherlei abhängig, wie Bodenart (besonders Humusgehalt), Pflanzenart und Aktivität der Al-Ionen im Boden. (Als »Mass» der letzteren wurde oben (S. 56) das Molverhältnis $\frac{[Al]}{[H^+]}$ in 0,02 n $CaCl_2$-Auszug empfohlen.) Um diese in verschie-

denen Fällen verschiedenen anzustrebenden pH_{20}-Werte herauszustellen, wären die »Linien» von Bodenproben zu bestimmen, die auf dem Felde hinreichend vieler einwandfreier [1]) Kalkungsversuche sowohl auf ungekalkten als auch auf gekalkten Teilstücken zu entnehmen wären, und wäre die Korrelation zwischen dem Steigen von pH_{20} und der Grösse des Mehrertrages zu untersuchen. In der Praxis ist gewiss dabei auch zu berücksichtigen, dass nicht immer der grösste Mehrertrag am rentabelsten zu sein braucht.

Bei diesen Untersuchungen können auch Fälle vorkommen, in denen das Ergebnis nicht den Erwartungen entspricht. Dies kann z. B. auf den in gewissen Fällen sogar ziemlich grossen Veränderungen beruhen, die durch die Kalkung in den Konzentrationsverhältnissen der Kationen der Bodenlösung bewirkt werden können.

Liegt der relative Anteil von Ca am Kationenbestand der Bodenlösung unter dem Optimum, so wirkt die Kalkung vermindern auf diesen Missstand ein. Darauf mag die wahrgenommene günstige Wirkung der Kalkung auch bei nur schwach sauren, aber Ca-armen Böden beruhen. Ist aber in der Bodenlösung z. B. die relative Konzentration von Mg (gegenüber Ca) zu gering, so kann die Kalkung, soweit dazu ein Mg-freier Stoff verwendet wird, geradezu nachteilig wirken, obschon sie wegen der Azidität des Bodens notwendig wäre. Dagegen wäre Dolomitmehl in einem derartigen Falle angebracht. Es ist also offensichtlich, dass eine gültige Kalkungsregel nicht immer auf Grund des Gehaltes an blossem austauschbarem Ca oder des pH_{20} des Bodens, geschweige denn nach dem in Wasseraufschlämmung gemessenen pH gegeben werden kann. In vielen Fällen ist sicherheitshalber auch zu ermitteln, ob für die Kalkung die Verwendung von Mg-haltigem oder die von Mg-freiem Kalksteinmehl günstiger ist. In krassen Magnesiummangelfällen geschieht dies wohl am bequemsten auf die Weise, dass für den HCl-Auszug des Bodens durch Versenattitration [Ca] und [Ca + Mg] gesondert bestimmt werden, was sich leicht ausführen lässt, soweit der Auszug nicht zuviel Al oder Fe enthält. Aus den erhaltenen Werten lassen sich wohl die Totalmengen des austauschbaren Ca und Mg durch eine gleichartige Extrapolation berechnen wie der *S*-Wert bei meiner graphischen Methode. Ist das Verhältnis [Mg] : [Ca] bedeutend geringer als das durchschnittlich bestehende entsprechende Verhältnis, das man ermittelt, wenn eine genügende Menge derartiger Bestimmungen für verschiedene Böden gemacht worden sind, so ist es wahrscheinlich, das ein Mg-haltiges Kalkungsmittel zu empfehlen sein wird.

In der Tat sind die zwischen den verschiedenen Kationen bestehenden Mengenverhältnisse i m B o d e n, denen die Verhältnisse in den HCl-Auszügen annähernd entsprechen, nicht dieselben wie die i n d e r B o d e n l ö s u n g, die wiederum für das Gedeihen der Pflanzen massgebend sind.

[1]) Insbesondere wäre dafür zu sorgen, dass nicht etwa z. B. das Fehlen irgendeines Spurenelementes dazu käme, die Ergebnisse zu beeinflussen, was besonders bei stark gekalkten Böden der Fall sein könnte.

Dies wäre noch nicht bedenklich, wenn man die in der Bodenlösung bestehenden Verhältnisse auf Grund der entsprechenden Verhältnisse in der festen Phase berechnen könnte. Aber danach zu schliessen, dass z. B. die Verteilung der 1- und der 2wertigen Kationen auf die Bodenlösung und die feste Phase des Bodens entscheidend von seinem Humusgehalt abhängig ist (vgl. S. 66), ist dieser Richtweg verschlossen.

Noch wichtiger als bei der Bestimmung des Kalkungsbedarfes ist die Kenntnis der Korrelation zwischen der Zusammensetzung der Bodenlösung und dem Gedeihen der Pflanzen zur Vermeidung fehlerhafter Düngung. Die Untersuchung dieser Fragen wird gewiss in nächster Zeit immer wichtiger werden, da bei Intensivierung der Düngung auch die ungünstige Wirkung etwaiger Düngungsfehler auf die Zusammensetzung der Bodenlösung schnell zunehmen kann. Das betrifft besonders Garten- und Gewächshausböden, die im allgemeinen grosse Mengen an Düngemitteln erhalten. Durch Untersuchung wäre zu klären, innerhalb welcher Grenzen die in der Bodenlösung bestehenden Verhältnisse der Konzentrationen der verschiedenen Kationen wechseln können, ohne dass es für die Pflanzen nachteilig wäre. Bei dieser Untersuchung könnte man ausser Gefässversuchen (Boden-, Sand- und Wasserkulturversuchen) auch ein Analysieren der Bodenlösungen verschiedener, fruchtbarer wie auch unfruchtbarer Böden anstellen, bei welcher Arbeit die von Verfasser (Teräsvuori 1954, S. 40) entwickelte Methode angewandt werden kann.

Als Zusammenfassung der oben dargestellten hauptsächlich theoretischen Auseinandersetzungen kann gesagt werden, dass es, um den Kalkungsbedarf des Bodens zuverlässig zu bestimmen, nicht genügt, eine einzige Grösse zu messen, sondern man muss deren mehrere kennen. Aus der Bodenlinie, die bei der graphischen Methode zur Bestimmung der austauschbaren Basen und des austauschbaren Wasserstoffes des Bodens zu erhalten ist, lassen sich einige von ihnen direkt ablesen oder berechnen, nämlich die Werte von S, T, $(T—S)$ und V. Aus den durch Versenattitration bestimmbaren Ca- und Mg-Gehalten können ausserdem die Mengen an austauschbarem Ca und Mg im Boden annähernd berechnet werden. Auf Grund dieser Angaben kann, wenn ferner das Volumgewicht des Bodens bekannt ist, gewiss leicht berechnet werden, durch eine wie grosse Kalkung der Gehalt des Bodens an austauschbarem Kalk oder die Gesamtmenge der austauschbaren Basen auf einen gewünschten Betrag vermehrt oder das pH_{20} des Bodens z. B. auf 6,0 oder einen beliebigen Wert gesteigert werden kann. Aber nach welchen Werten in jedem einzelnen Falle — unter Berücksichtigung der Bodenart, der Kulturpflanzen, des T-Wertes des Bodens usw. — am vorteilhaftesten zu streben wäre, ist eine Frage, zu deren Klärung die oben angeführten Bestimmungen für Bodenproben hinreichend vieler wohlgelungener Kalkungsversuche auszuführen wären.

IX. Zusammenfassung

Auf der Suche nach einer Methode, durch die der Gehalt des Bodens an austauschbaren Basen leichter und schneller als mit den besten heute verfügbaren Methoden, zugleich aber doch genauer als mit den gegenwärtigen sog. Schnellmethoden bestimmt werden könnte, wurde das Ergebnis erlangt, dass dieses Ziel erreichbar ist durch Entwickeln einer schon vor über 30 Jahren dargestellten Methode, die sich auf das Behandeln des Bodens in verdünnter HCl-Lösung und das Bestimmen der dabei neutralisierten Säure durch Titration der im Auszug übriggebliebenen Säuremenge mit einer Base gründet. Für das Bestimmen der austauschbaren H-Ionen schien sich desgleichen — etwas ergänzt — das alte Azetatverfahren am besten zu eignen, bei dem durch Titration mit einer Base die Essigsäure bestimmt wird, die in der Ca-Azetatlösung frei wird, wenn man den Boden darin ausschüttelt.

Von den alten HCl- und $CaAc_2$-Methoden unterscheidet sich die hier dargestellte Methode unter anderem darin, dass die Mengen der aus den Titrationsresultaten berechneten ausgetauschten Kationen, d. h. der »Basen» bzw. der H-Ionen, nicht an sich als Ausdruck für die austauschfähigen Mengen selbst erachtet, sondern diese auf graphischem Wege aus den ersteren ermittelt werden, indem man dabei auch die pH-Werte der untersuchten HCl- und $CaAc_2$-Auszüge berücksichtigt.

Die von uns angewandte graphische Methode gründet sich auf folgende Beobachtung:

Werden die aus dem Boden mit verschieden grossen HCl-Mengen zum Austausch zu bringenden Basenmengen bestimmt und zugleich die pH-Werte der betreffenden Auszüge gemessen sowie die Ergebnisse graphisch dargestellt durch Punkte, deren Abszisse die Mengen der ausgetauschten Basen (mval/kg) sind, von der y-Achse nach links gelesen, und deren Ordinate die pH-Werte der Auszüge sind, so berichtigt, dass sie einer und derselben Aktivität der Ca-Ionen entsprechen, so entfallen diese Punkte auf eine Linie, die in den meisten Fällen in einem recht weiten pH-Bereich gerade verläuft. Auf die Verlängerung derselben Geraden entfallen — mit einigen Ausnahmen — auch die Punkte, deren Abszisse (von der y-Achse nach rechts abgelesen) die Menge (mval/kg) derjenigen H-Ionen ist, die aus dem Boden ausgetauscht werden, wenn er mit $CaCl_2$- oder Ca-Azetatlösung behandelt wird, und deren Ordinate das pH des Auszuges ist, wiederum so berichtigt, dass es einer und derselben Ca-Aktivität entspricht. Ein noch besseres Ergebnis wird erreicht, wenn statt (Ca) die Summe der Aktivitäten der Ca- und der Mg-Ionen — (Ca + Mg) — benutzt wird. Als diese gemeinsame (Ca + Mg) wurde die Aktivität gewählt, die die Ca-Ionen in reiner 0,02 n $CaCl_2$-Lösung haben, und das einer derartigen Aktivität entsprechende pH ist als pH_{20} bezeichnet wor-

den. Wie das Umrechnen des betreffenden pH in der Praxis vor sich geht, ist auf S. 23—26 erläutert worden.

Nach unseren Versuchsergebnissen scheint der Gehalt des Bodens an austauschbaren Basen mit ziemlich grosser Genauigkeit = der Abszisse der Verlängerung vom geraden Teil der »Bodenlinie» in der Höhe des pH_{20}-Wertes 2,00 zu sein. Wir brauchen nicht den genauen Verlauf des abwärts gekrümmten unteren Endes der Bodenlinie zu bestimmen, und aus analysentechnischen Gründen ist es auch schwer. Es genügt, wenn vom geraden Teil der Linie zwei Punkte bestimmt werden, von denen der eine selbstverständlich das in 0,02 n $CaCl_2$-Lösung gemessene pH ist und der andere durch Messen von pH und der Titrationsazidität in einem solchen HCl-Auszug des Bodens erhalten wird, dessen pH_{20} ca. 2,5 ist.

Der Begriff »Gehalt des Bodens an austauschbarem Wasserstoff» ist ganz unbestimmt, wenn man nicht darüber übereinkommt, w i e schwach die Azidoide sein können, deren H-Ionen noch mit einbezogen werden. Aus prinzipiellen wie praktischen Gründen wird in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen, zu vereinbaren, dass als Wert für den Gehalt des Bodens an austauschbarem Wasserstoff die Abszisse der Bodenlinie in der Höhe von pH_{20} 7,00 angesehen wird.

Ist pH in der $CaCl_2$-Aufschlämmung hoch, z. B. 5,5, so kann man annehmen, dass sich die Bodenlinie rechts der y-Achse wenigstens bis pH_{20} 7,00 in gleicher Richtung fortsetzt. Ist dagegen der Boden saurer, so ist sicherheitshalber auf der Linie ein dritter Punkt zu bestimmen, was durch Messen von pH und der Titrationsazidität in einem geeigneten Ca-Azetatauszug des Bodens vor sich geht. Dies ist um so wichtiger, je saurer der Boden ist, denn die Linien sehr stark saurer Böden können so krumm sein, dass es, um sie zeichnen zu können, erforderlich ist, bis zu fünf geeignet gelegene Punkte zu kennen. Diese Krümmung der Linien beruht auf dem oft hohen Gehalt stark saurer Böden an austauschbarem Al, durch den sich das untere wie auch das obere Ende der Linie nach rechts verschieben, so dass ihr gerader mittlerer Teil kürzer wird. Bei Routinearbeiten genügt in derartigen Fällen als Ersatz für das obere Ende der Linie eine Gerade, deren einer Punkt der durch 0,02 n $CaCl_2$-Aufschlämmung erhaltene und deren anderer Punkt der durch eine solche Ca-Azetatlösung und ein solches Ausschüttelungsverhältnis erhaltene Punkt ist, dass sein pH_{20} über 6,7 liegt.

Wenn sich die Linie in ihrem unteren Ende schon oberhalb von pH_{20} 3,0 zu krümmen beginnt (wie z. B. bei den Proben von Abb. 4 und 5), ist der *S*-Wert aus der Kurve selber bei ca. pH_{20} 1,4 abzulesen.

Die Linien der bei uns in Finnland seltenen karbonathaltigen Böden sind auch krumm (s. Linie AA 515 in Abb. 1), wenngleich an einer anderen Stelle und aus einem anderen Grunde als die der stark sauren Böden. Für das Bestimmen ihres zusammengerechneten Gehaltes an austauschbaren Basen

und Karbonat ist es am vorteilhaftesten, das alte Verfahren anzuwenden: Ausschütteln in einer genügend grossen Menge 0,1 n HCl und Titrieren des Auszuges mit einer Base.

Es ist klar, dass der auf die oben dargestellte Weise erhaltene Wert des austauschbaren Wasserstoffes ganz konventionell ist, aber das sind ja auch die nach allen bisherigen, theoretisch wie analysentechnisch schwächeren Methoden ermittelten Werte gewesen.

Die Ingebrauchnahme der empfohlenen graphischen Methode löst zugleich automatisch die Frage, wie das »pH des Bodens» zu messen ist. Bezeichnet doch das durch den Schnittpunkt von Bodenlinie und y-Achse vertretene pH die Azidität der Bodenaufschlämmung in 0,02 n $CaCl_2$-Lösung, wenn die kalkende Wirkung des Ca-Ions eliminiert worden und der austauschbare Kationenbestand des Bodens auch sonst so gut wie unverändert geblieben ist. Wenn man keine anderen Punkte der Linie zu bestimmen gedenkt, kann man sich mit dem in 0,02 n $CaCl_2$-Aufschlämmung gemessenen pH-Wert selbst begnügen, aber dabei ist ein möglichst enges Ausschüttelungsverhältnis zu benutzen und am liebsten auch [Ca + Mg] des Auszuges (durch Versenattitration) zu messen sowie pH auf 0,02 n [Ca+Mg] umzurechnen. Ist die gemessene [Ca + Mg] = c mval/l, so ist $pH_{20} = pH + \frac{1}{2} \log \frac{c}{20} = pH + \frac{1}{2} \log c - 0{,}65$.

Damit die so erhaltenen pH-Werte, die bedeutend niedriger als die in Wassersuspension gemessenen sind, unter den Landwirten keine Verwirrung anrichteten, wären sie vor ihrer allgemeinen Ingebrauchnahme zu erhöhen um eine Zahl, durch die diese berichtigten pH-Werte denjenigen Werten entsprächen, die bei der Wassersuspension erhalten würden, wenn die Elektrolytkonzentration der zu untersuchenden Lösungen eine solche wäre, wie sie nach den Beobachtungen die hiesigen Böden bei einem Ausschüttelungsverhältnis von 1:2,5 durchschnittlich haben. Auch diese Korrektion, die offenbar etwa +0,40 sein würde, wäre zu vereinbaren.

Will man pH nur in der Wasseraufschlämmung messen, so ist auch ihr elektrisches Leitvermögen zu messen, damit das gemessene pH auch etwas über die Aziditä t des Bodens aussage.

Es wäre sehr wünschenswert, dass für die $CaCl_2$-Auszüge saurer Böden auch eine (kolorimetrische) Al-Bestimmung gemacht und das Ergebnis in dem Molverhältnis $\frac{[Al]}{[H^+]}$ ausgedrückt würde, das die Aktivität des austauschbaren Al wahrscheinlich gut wiedergäbe.

Bei Betrachtung der Form der »Bodenlinie» ist leicht zu erkennen, dass zwischen dem Basensättigungsgrad des Bodens ($= V = \frac{100\,S}{T}$) und dem »pH des Bodens» eine einfache und deutliche Korrelation nur dann bestehen

kann, wenn die Bodenlinie in hinreichender Erstreckung gerade erscheint und pH immer in derselben (verdünnten, z. B. 0,02 n,) $CaCl_2$-Lösung gemessen worden ist. Werden die Begriffe S und $T—S$ so definiert, wie es oben geschehen ist, so ist $pH_{20} = 0{,}05\ V + 2{,}00$ oder $V = 20 \cdot (pH_{20} — 2{,}00)$. Wenn das den Landwirten mitzuteilende $pH = pH_{20} + 0{,}40$ ist, so ist $V = 20(pH — 2{,}40)$, so dass den pH-Werten 4,5, 5,0, 5,5, 6,0 usw. die V-Werte 42, 52, 62, 72 usw. entsprächen.

Wenn die Linie gekrümmt ist, wie es sich bei stark sauren Böden oft verhält, kann V sogar viel geringer sein als bei Berechnung aus der obigen Gleichung. Dies steht gut im Einklang mit der Beobachtung Pierres, dass [Al] der Bodenlösung um so grösser ist, je kleiner V ausfällt, wenn die übrigen Faktoren (pH, Salzgehalt) dieselben sind. Die Krümmung der Linie eben ist offenbar durch die relative Reichlichkeit von Al unter den austauschbaren Kationen des Bodens bedingt, und das wiederum bedeutet eine hohe [Al] in der Bodenlösung.

Als einer der wichtigsten Vorteile der dargestellten graphischen Methode ist es meines Erachtens anzusehen, dass sich aus der »Bodenlinie» mit einem einzigen Blick eine klare Auffassung von dem Gehalt des Bodens an austauschbaren Basen und austauschbarem Wasserstoff wie auch von seiner Azidität gewinnen lässt. Ausserdem ist die Methode genauer und zuverlässiger als manche der heute gebräuchlichen Methoden. Z. B. das Berechnen der Menge an austauschbaren Basen aus der »Basenzahl» Egnérs nach der Lundbladschen Gleichung kann in Einzelfällen sogar sehr fehlerhafte Resultate geben, da diese Gleichung nur die Korrelation wiedergibt, die i m M i t t e l zwischen austauschbaren Basen und Basenzahl besteht.

Offenbar besteht Anlass, die bei uns in Finnland schon seit 20 Jahren im Gebrauch gewesene Methode zur Bestimmung des Kalkbedarfes des Bodens wenigstens insofern zu ändern, dass die unterschiedliche Kationensorptionskapazität der verschiedenen Böden berücksichtigt wird. Nach meiner Ansicht sollte zu der Methode eine Bestimmung der »Bodenlinie» gehören, mit der im Zusammenhang Ca- und Mg-Gehalt des HCl-Auszuges sowie der Al-Gehalt des $CaCl_2$-Auszuges gemessen würden. Bevor jedoch auf Grund der so gewonnenen Zahlen Anleitungen für die Kalkung gegeben werden können, ist durch die mit Kalkungsversuchen, früheren und künftigen, verbundenen bodenanalytischen Untersuchungen zu erforschen, w i e der Kalkungsbedarf des Bodens von den genannten Grössen abhängig ist.

Frau Dr.phil. Marta Römer, die die Übertragung dieser Arbeit aus dem Finnischen ins Deutsche besorgt hat, möchte ich hier meinen besten Dank aussprechen.

Schriftenverzeichnis

Aarnio, B. 1927. Influence of adsorbed ions on soil reaction. Agrogeol. julk. 22: 1—13.

—»— 1942. Suomen savista ja niiden ominaisuuksista (Referat: Über die Tone Finnlands und ihre Eigenschaften.) Maatal.tiet. aikak. 14: 1—18.

Barkoff, E. 1954. Beiträge zur kolorimetrischen Humusbestimmung im Boden. Maatal.tiet. aikak. 26: 198—210.

Beck, M. & Szabó, Z. G. 1952. The alkalimetric determination of aluminium. Anal. chim. acta 6: 316—321.

Behrens, W.-U. 1930. Zur Kenntnis der Bodenazidität. Z. PflErnähr. Düng. A 18: 5—44.

Bjerrum, N. & Gjaldbæk, J. K. 1919. Undersøgelser over de Faktorer, som bestemmer Jordbundens Reaktion. K. Veter. o. Landbohøjsk. Aarskr. 1919: 48—91.

Bobko, E. W. & Askinasi, D. L. 1926. Bestimmung der Absorptionskapazität und des Ungesättigkeitsgrades der Böden. Z. PflErnähr. Düng. A 6: 99—127.

Bradfield, R. & Allison, W. B. 1933. Criteria of base saturation in soils. Trans. Second Comm. Intern. Soc. Soil Sci., A: 63—79. (Ref. Peech, M. 1948).

Brown, I. C. 1943. A rapid method of determining exchangeable hydrogen and total exchangeable bases of soils. Soil Sci. 56: 353—357.

Clark, W. M. 1928. The determination of hydrogen ions. 3. Edition, 717 S. London.

Daikuhara, G. 1914. Ueber saure Mineralböden. Bull. Imp. Centr. Agr. Exp. Station, Japan 2: 1—40.

Egnér, H. 1948. Jordanalyser och fältförsök. Några nya laboratorieundersökningar. Beretning om NJF:s 7. Kongres. Oslo Juli 1947. S. 765—771.

Gedroiz, K. K. 1923. The hydrochloric acid method for determining in the soil the cation present in an absorbed condition. Soil Sci. 16: 473—474.

—»— 1924. Soils unsaturated with bases. A method of determining in soils the hydrogen present in an absorbed condition. Soil requirement of lime as a neutralising agent. Zhur. Opit. Agron. 22: 3— (russ). (Ref. Page, J. H. 1926.)

Harward, M. E. & Coleman, N. T. 1954. Some properties of H- and Al-clays and exchange resins. Soil Sci. 78: 181—188.

Hasenbäumer, J. 1920. Die kolorimetrische Bestimmung der Bodensäure. Landw. Vers.-Stat. 95: 106—115.

Hillkowitz, W. 1928. Absorptionserscheinungen bei sauren Böden. Z. PflErnähr. Düng. A 11: 229—264.

Hissink, D. J. 1922. Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionsvorgänge im Boden. Intern. Mitt. Bodenk. 12: 81—172.

Jensen, S. Tovborg 1936. Kalkens Omsætninger i Jordbunden, teoretisk og eksperimentelt belyst. Tidsskr. f. Planteavl 41: 571—649.

Kappen, H. 1929. Die Bodenazidität. 363 S. Berlin.

—»— & Bergeder, W. 1926. Über die Beziehungen zwischen der physiologischen Azidität der Düngesalze und zwischen der Bodenazidität. Z. PflErnähr. Düng. A 7: 291—317.

Karpinskij, N. P. & Golubeva, A. P. 1955. [Die Abhängigkeit des pH-Wertes des Salzlösungsauszuges des Bodens von der Salzkonzentration der Lösung und von der Azidität der festen Phase des Bodens.] Potšvovedenie N:r 5: 1—18 (russ.).

Kelley, W. P. 1948. Cation exchange in soils. Amer. chem. Soc. Monogr. Ser. 109, 144 S.

Kelley, W. P. & Brown, S. M. 1924. Replaceable bases in soils. California Agr. Exp. Sta. Tech. Paper 15: 1—39. (Ref. Kelley, W. P. 1948, S. 85).

Keränen, T. 1946. Kaliumista Suomen maalajeissa. (Summary: On potassium in Finnish soils.) Acta agr. fenn. 63: 1—114.

Kick, H. 1949. Vorschläge zur schnellen Bestimmung der Sorptionskapazität und der Ungesättigtheit von Böden sowie zur Reaktionsmessung mit der Glaselektrode. Z. PflErnähr. Düng. 46: 119—138.

Kivinen, E. 1937. Über die austauschbaren Basen in finnischen Tonböden. Maatal. tiet. aikak. 9: 247—256.

Lange, B. 1952. Kolorimetrische Analyse. 4. Aufl. 395 S. Weinheim.

Lundblad, K. 1948. Metoder för bestämning av kalkbehovet hos organogena jordar. (Summary: Methods for estimating the lime requirement in organic soils.) Jordbr.försöksanst., Meddelande 25: 1—30.

Majumdar, A. K. & Sen, B. 1953. α-Pinacolic acid as a colorimetric reagent. Determination of iron and aluminium. Anal. Chem. Acta 8: 384—387.

Manshard, E. 1951. Die Beziehungen zwischen dem pH(H_2O)-Wert und dem Basensättigungsgrad (V) als Ausgangspunkt zur Ermittlung der Sorptionskapazität (T) von Böden. Z. PflErnähr. Düng. 54: 125—134.

Mattson, S. & Koutler-Andersson, Elisaveta 1942. The acid-base condition in vegetation, litter and humus: V. Products of partial oxidation and ammonia fixation. Ann. Agric. Coll. Sweden 10: 284—332.

Mehlich, A. 1942. Rapid estimation of base exchange properties of soil. Soil Sci. 53: 1—14.

—»— 1945. Effect of type of soil colloid on cation-adsorption capacity and on exchangeable hydrogen and calcium as measured by different methods. Soil Sci. 60: 289—304.

—»— 1948. Determination of cation- and anion-exchange properties of soils. Soil Sci. 53: 1—14.

Millner, Th. & Kúnos, F. 1938. Die kolorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R. Z. anal. Chem. 113: 102—119.

Nikolsky, B. P. & Paramonova, V. I. 1932. Potentiometrische Titration der Aluminiumsalze und kolloidchemische Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds. Z. physik. Chem. A 159: 47—67.

Page, J. H. 1926. The investigations of K. K. Gedroiz on base exchange and absorption. Verh. 2. Komm. intern. bodenkundl. Ges. Groningen A: 208—231.

Peech, M. 1948. Chemical methods for assessing soil fertility. Diagnostic Techniques for Soils and Crops. 1—52. Washington, D. C.

Pierre, W. H. 1931. Hydrogen-ion concentration, aluminum concentration in the soil solution, and persentage base saturation as factors affecting plant growth on acid soils. Soil Sci 31: 183—207.

—»— & Pohlman, G. G. & McIlvaine, T. C. 1932. Soluble aluminum studies: I. The concentration of aluminum in the displaced soil solution of naturally acid soils. Soil Sci. 34: 145—160.

Prjanischnikow, N. D., Jr. & Lukownikow, E. K. 1927—28. Ueber die Absorption von Aluminium und Eisen durch den Boden. Z. PflErnähr. Düng. A 10: 232—237.

Puustjärvi, V. 1955. On the colloidal nature of peat-forming mosses. Arch. Soc. 'Vanamo' 9 (suppl.): 257—272.

—»— 1956. On the cation exchange capacity of peats and on the factors of influence upon its formation. Acta agric. Scand. 6: 410—449.

—»— 1957. On the base status of peat soils. Acta Agric. Scand. 7: 190—223.

Riehm, H. 1932. Untersuchungen über die Faktoren, die die Reaktion des Erdbodens bestimmen. IV. Ein Beitrag zur Klärung der Frage über das Wesen der Silikatpufferung des Ackerbodens. K. Veter. o. Landbohøjsk. Aarskr. 1932: 21—80.

—»— 1946. Bestimmung der Sorptionskapazität des Bodens bei Massenuntersuchungen nach H. Riehm und ihre Bedeutung insbesondere für die Auswertung der Laktatwerte. Z. PflErnähr. Düng. 37: 61—74.

—»— & Ulrich, B. & Ulrich, M. 1954. Schnelle Bestimmung der Kationensorptionskapazität. Landw. Forsch. 6: 95—105.

Russell, E. W. 1950. Soil conditions & plant growth. 8 ed. 635 S. London.

Salonen, M. 1952. Vaihtuvien emästen ja vaihtuvan vedyn kokonaismäärien käytöstä maan kalkintarpeen arvioimisessa. (Summary: On the use of exchangeable hydrogen and the sum of exchangeable bases at determining the lime requirement of soil.) Maatal.tiet. aikak. 24: 135—144.

—»— & Honkavaara, T. 1954. Karjanlannan ja väkilannoitteiden vaikutuksen vertailua. (Summary: Results of a long term field experiments for the comparison of farmyard manure and different fertilizer combinations.) Valt. maatal.koetoim. julk. 142: 1—41.

—»— & Tainio, A. 1956. Savimaan lannoitusta koskevia tutkimuksia. (Summary: Investigations concerning the manuring and fertilizing of clay soil.) Valt. maatal.koetoim. julk. 146: 1—86.

Sauerlandt, Walter 1931. Untersuchungen über die Bestimmung des Kalksättigungszustandes der Böden. Landw. Vers.-Stat. 113: 69—82.

Schachtschabel, P. 1940. Untersuchungen über die Sorption der Tonmineralien und organischen Bodenkolloide, und die Bestimmung des Anteils dieser Kolloide an der Sorption im Boden. Kolloid-Beih. 51: 199—276.

—»— 1951. Die Methoden zur Bestimmung des Kalkbedarfs im Boden. Z. PflErnähr. Düng. 54: 134—145.

Schofield, R. K. 1933. Rapid methods of examining soils: II. The use of p-nitrophenol for assessing lime status. J. Agr. Sci. 23: 252—254.

—»— 1946. Factors influencing ionic exchange in soils. Soils and Fertilizers 9: 265—266.

—»— & Taylor, A. W. 1955. The measurement of soil pH. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 19: 164—167.

Schollenberger, C. J. & Dreibelbis, F. R. 1930. Analytical methods in base exchange investigations on soils. Soil Sci. 30: 161—173.

—»— & Simons, R. H. 1945. Determination of the exchange capacity and exchangeable bases in soils. Soil Sci. 59: 13—24.

Teräsvuori, A. 1930. Über die Bodenazidität mit besonderer Berücksichtigung des Elektrolytgehaltes der Bodenaufschlämmungen. Valt. maatal.koetoim. julk. 29: 1—214.

—»— 1954. Über die Anwendung saurer Extraktionslösungen zur Bestimmung des Phosphordüngerbedarfs des Bodens, nebst theoretischen Erörterungen über den Phosphorzustand des Bodens. Valt. maatal.koetoim. julk. 141: 1—64.

Tuorila, P. 1945. Några problem rörande kalkningsfrågan. Svenska Vall- och Mossk. för. Kv.skr. 7: 83—101.

—»— & Tainio, A. & Teräsvuori, A. 1939. Suomen viljelysmaiden kalkitustarpeesta. (Referat: Über den Kalkungsbedarf der finnischen Böden.) Valt. maatal.koetoim. julk. 104: 1—529.

Vageler, P. 1932. Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens. 336 S. Berlin.

Valmari, J. 1921. Beiträge zur chemischen Bodenanalyse. Acta Forest. Fenn. 20. Sonderdruck 67 S.

Selostus

Maan kationienpidätyskyvyn ja emäskyllästysasteen määrittämisestä

Armo Teräsvuori

Maatalouden tutkimuskeskus, Maanviljelyskemian ja -fysiikan laitos

Etsittäessä menetelmää, jolla maan vaihtuvien »emästen» pitoisuus (= S mval kg) ja kationienpidätyskyky (= T mval kg) voitaisiin määrittää helpommin ja nopeammin kuin parhailla nykyisin käytettävissä olevilla menetelmillä mutta samalla kuitenkin tarkemmin kuin nykyisillä ns. pikamenetelmillä, päädyttiin siihen tulokseen, että tämä päämäärä on saavutettavissa kehittämällä jo yli 30 vuotta sitten esitettyä menetelmää, joka perustuu maan käsittelemiseen laimeassa HCl-liuoksessa ja tällöin neutralisoituneen hapon määrittämiseen titraamalla uutteessa jäljellä oleva happomäärä emäksellä. Vaihtuvien H-ionien määrittämiseen näytti samoin parhaiten soveltuvan — hiukan täydennettynä — vanha asetaattimenetelmä, jossa emäksellä titraamalla määritetään se etikkahappo, mikä Ca-asetaattiliuoksessa vapautuu maata siinä huiskutettaessa.

Vanhoista HCl- ja $CaAc_2$-menetelmistä poikkeaa tässä esitetty menetelmä muun muassa siinä, että asianomaisten maauutteiden titraustuloksista laskettujen vaihtuneiden kationien, so. »emästen» resp. H-ionien määrien ei sellaisinaan katsota ilmaisevan itse v a i h t u m i s k y k y i s i ä määriä, vaan nämä saadaan selville edellisistä graafisin keinoin ottamalla tällöin huomioon myös tutkittujen HCl- ja $CaAc_2$-uutteiden pH-arvot.

Käyttämämme graafinen menetelmä perustuu seuraavaan havaintoon:

Jos määritetään maasta eri suurilla HCl-määrillä vaihtumaan saatavat emäsmäärät ja mitataan samalla ao. uutteiden pH-arvot sekä esitetään tulokset graafisesti pisteillä, joiden abskissana on vaihtuneiden emästen määrät (mval/kg) luettuna y-akselista v a s e m m a l l e päin ja ordinaattana uutteiden pH-arvot k o r j a t t u i n a s a m a a C a - i o n i e n a k t i i v i s u u t t a v a s t a a v i k s i, asettuvat nämä pisteet viivalle, joka useimmissa tapauksissa on melko laajalla pH-alueella suora. Saman suoran jatkeelle joutuvat — eräin poikkeuksin — myös pisteet, joiden abskissana on (luettuna y-akselista o i k e a l l e päin) niiden H-ionien määrä (mval/kg), jotka maasta vaihtuvat, kun sitä käsitellään $CaCl_2$- tai Ca-asetaattiliuoksella, ja ordinaattana on uutteen pH korjattuna jälleen samaa Ca-aktiivisuutta vastaavaksi. Vielä parempi tulos saavutetaan, jos (Ca):n sijasta käytetään Ca- ja Mg-ionien aktiivisuuksien summaa (Ca + Mg). Täksi yhteiseksi (Ca + Mg):ksi valittiin se aktiivisuus, joka Ca-ioneilla on puhtaassa 0,02-norm. $CaCl_2$-liuoksessa, ja tällaista aktiivisuutta vastaavaa pH:ta on nimitetty pH_{20}:ksi. Miten ko. pH:n muuntaminen käytännössä tapahtuu, on selitetty s. 23—26.

Koetulostemme mukaan näyttää maan vaihtuvien emästen pitoisuus olevan melko suurella tarkkuudella = »maan viivan» suoran osan jatkeen abskissa pH_{20}-arvon 2,00 korkeudella. Meidän ei ole tarpeellista määrittää maan viivan alaspäin käyristyvän alapään tarkkaa kulkua, ja analyysiteknillisistä syistä se on vaikeaakin. Riittää, kun määritetään viivan suoran osan kaksi pistettä, joista toinen on ilman muuta 0,02 n

$CaCl_2$-liuoslietoksessa mitattu pH ja toinen saadaan mittaamalla pH ja titraushappamuus sellaisessa maan HCl-uutteessa, jonka pH_{20} on n. 2,5.

Käsite »maan vaihtuvan vedyn pitoisuus» on aivan epämääräinen, ellei sovita siitä, m i t e n heikosti dissosioituvat H-ionit otetaan vielä mukaan. Sekä periaatteellisista että käytännöllisistä syistä ehdotetaan tässä tutkimuksessa sovittavaksi, että maan vaihtuvan vedyn pitoisuuden arvona pidetään maan viivan abskissaa pH_{20} 7,00:n korkeudella.

Jos pH $CaCl_2$-lietoksessa on korkea, esim. yli 5,5, voidaan maan viivan katsoa jatkuvan y-akselin oikealla puolella samansuuntaisena ainakin pH_{20} 7,00:ään asti. Jos sitä vastoin maa on happamempaa, on varmuuden vuoksi syytä määrittää viivalta kolmas piste, mikä tapahtuu mittaamalla pH ja titraushappamuus sopivassa maan Ca-asetaattiliuosuutteessa. Tämä on sitä tärkeämpää, mitä happamempi maa on, sillä hyvin vahvasti happamien maiden viivat voivat olla niin käyriä, että niiden piirtämiseen vaaditaan jopa viiden sopivasti sijaitsevan pisteen tunteminen. Tämä viivojen käyryys johtuu vahvasti happamien maiden usein suuresta vaihtuvan Al:n pitoisuudesta, jonka vaikutuksesta viivan sekä ala- että yläpää siirtyvät oikealle päin, joten sen suora keskiosa lyhenee. Rutiinitöissä riittää tällaisissa tapauksissa maan viivan yläpään korvikkeeksi suora, jonka yhtenä pisteenä on 0,02 n $CaCl_2$-liuoslietoksella saatu piste ja toisena sellaisella Ca-asetaattiliuoksella ja uuttosuhteella saatu piste, että sen pH_{20} on yli 6,7.

Jos viiva alkaa käyristyä alapäässään jo pH_{20} 3,0:n yläpuolella (kuten esim. näytteillä kuvissa 4 ja 5), on *S*:n arvo luettava itse käyrältä n. pH_{20} 1,4:n kohdalta.

Meillä Suomessa harvinaisten karbonaattipitoisten maiden viivat ovat myös käyriä (kts. viiva AA 515 kuvassa 1) vaikka toisesta kohdasta ja toisesta syystä kuin vahvasti happamien maiden viivat. Niiden vaihtuvien emästen ja karbonaatin yhteenlasketun pitoisuuden määrittämiseen on edullisinta käyttää vanhaa tapaa: huiskuttamista riittävän suuressa määrässä 0,1 n HCl:ää ja uutteen titraamista emäksellä.

On selvää, että edellä esitetyllä tavalla saatu vaihtuvan vedyn arvo on aivan sovinnainen, mutta niinhän ovat olleet myös kaikilla tähänastisilla, sekä teoreettisessa että analyysiteknillisessä suhteessa heikommilla menetelmillä saadut arvot.

Suositellun graafisen menetelmän käytäntöön ottaminen ratkaisee samalla automaattisesti kysymyksen, miten »maan pH» on mitattava. »Maan viivan» ja y-akselin leikkauspisteen edustama pH:han ilmaisee maalietoksen happamuuden 0,02 n $CaCl_2$-liuoksessa, kun Ca-ionin kalkitseva vaikutus on eliminoitu ja maan vaihtuva kationisto on muutoinkin pysynyt jokseenkin muuttumattomana. Ellei haluta määrittää viivan muita pisteitä, voidaan tyytyä 0,02 n $CaCl_2$-lietoksessa mitattuun pH-arvoon itseensä, mutta tällöin on käytettävä mahdollisimman ahdasta uuttosuhdetta ja mieluimmin mitattava (versenaattititrauksella) myös uutteen [Ca + Mg] sekä muunnettava pH 0,02 n [Ca + Mg]:ta vastaavaksi. Jos mitattu [Ca + Mg] = c mval/l, on

$$pH_{20} = pH + \tfrac{1}{2} \log \frac{c}{20} = pH + \tfrac{1}{2} \log c - 0{,}65.$$

Jotta näin saadut pH-arvot, jotka ovat huomattavasti alempia kuin vesilietoksessa mitatut, eivät aiheuttaisi maanviljelijöiden keskuudessa hämminkiä, olisi ne ennen »yleiseen kulutukseen» päästämistä korotettava sellaisella luvulla, että nämä korjatut pH-arvot vastaisivat niitä arvoja, jotka vesilietoksessa saataisiin, jos tutkittavien liuosten elektrolyyttiväkevyys olisi sellainen kuin meikäläisillä mailla uuttosuhteessa 1:2,5 on havaittu k e s k i m ä ä r i n olevan. Tästäkin korrektiosta, joka ilmeisesti tulisi olemaan noin +0,40, olisi yhteisesti sovittava.

Jos halutaan mitata pH vain vesilietoksesta, on mitattava myös lietoksen sähkönjohtokyky, jotta mitattu pH ilmaisisi jotakin myös m a a n h a p p a m u u d e s t a.

Olisi erittäin suotavaa, että happamien maiden $CaCl_2$-uutteista suoritettaisiin myös (kolorimetrinen) Al-määritys ja tulos ilmaistaisiin moolisuhteena $\frac{[Al]}{[H^+]}$, joka todennäköisesti hyvin kuvastaisi vaihtuvan Al:n aktiivisuutta.

»Maan viivan» muotoa tarkastettaessa havaitaan helposti, että maan emäskyllästysasteen ($= V = \frac{100\ S}{T}$ ja »maan pH:n» välillä voi vallita yksinkertainen ja selvä korrelaatio vain silloin, kun maan viiva on riittävän pitkälti suora ja pH on mitattu samassa (laimeassa) $CaCl_2$-liuoksessa. Jos käsitteet S ja T—S määritellään siten kuin edellä on tehty, on $pH_{20} = 0{,}05V + 2{,}00$ eli $V = 20 \cdot (pH_{20} - 2{,}00)$. Jos yleisölle ilmoitettava $pH = pH_{20} + 0{,}40$, on $V = 20(pH - 2{,}40)$, joten pH-arvoja 4,5, 5,0, 5,5, 6,0 jne. vastaisivat V-arvot 42, 52, 62, 72 jne.

Jos viiva on käyristynyt, kuten vahvasti happamilla mailla usein on, voi V olla paljonkin pienempi kuin em. yhtälöstä laskien. Tämä on hyvässä sopusoinnussa sen PIERREN havainnon kanssa, että maanesteen [Al] on sitä suurempi, mitä pienempi V on, jos muut tekijät (pH, suolapitoisuus) ovat samat. Viivan käyryyshän ilmeisesti johtuu Al:n suhteellisesta runsaudesta maan vaihtuvien kationien joukossa, ja se taas merkitsee suurta [Al]:ta maanesteessä.

Yhtenä esitetyn graafisen menetelmän tärkeimmistä ansioista on mielestäni pidettävä sitä, että »maan viivasta» saadaan yhdellä silmäyksellä selvä käsitys niin hyvin maan vaihtuvien emästen ja vaihtuvan vedyn pitoisuudesta kuin maan happamuudestakin. Lisäksi menetelmä on tarkempi ja luotettavampi kuin monet nykyisin käytössä olevat menetelmät. Esim. vaihtuvien emästen määrän laskeminen EGNÉRin »emäsluvusta» (= bastal) LUNDBLADin yhtälön mukaan voi antaa yksityistapauksissa hyvinkin virheellisiä tuloksia, koska tämä yhtälö kuvaa vaihtuvien emästen ja emäsluvun välillä vain k e s k i m ä ä r i n vallitsevaa korrelaatiota.

Meillä Suomessa jo 20 vuotta käytännössä ollutta maan kalkitustarpeen määritysmenetelmää on ilmeisesti syytä muuttaa ainakin siinä suhteessa, että eri maiden erilainen kationiensorptiokapasiteetti tulee huomioon otetuksi. Käsitykseni mukaan tulisi menetelmään kuulumaan »maan viivan» määrittäminen, minkä yhteydessä mitataan HCl-uutteen Ca- ja Mg-pitoisuudet sekä $CaCl_2$-uutteen Al-pitoisuus. Ennenkuin näin saatujen numeroiden nojalla voidaan kuitenkaan antaa kalkitusohjeita, on kalkituskokeisiin, entisiin ja uusiin, liittyvillä maa-analyyttisillä tutkimuksilla selvitettävä, m i t e n maan kalkitustarve mainituista suureista riippuu.